



РАЗДЕЛЕНИЕ
СМЕСЕЙ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ



РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1974 г.

Разделение смесей кремнийорганических соединений. М., «Химия», 1974.

296 с.; 110 табл.; 125 рис.; рекомендуемая литература 646 ссылок.

В книге приведены основные сведения о физических свойствах и областях применения различных кремнийорганических соединений, выпускаемых в промышленном масштабе.

Рассмотрены перегонка, ректификация, абсорбция, молекулярная дистилляция и др. процессы, а также оборудование для их проведения; приведены методы расчета и указаны области практического применения для разделения различных смесей мономерных и полимерных кремнийорганических соединений.

Даны описания технологических процессов производства основных классов кремнийорганических мономеров и полимеров на их основе.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников химической промышленности, занимающихся разделением сложных смесей. Она может оказаться полезной также для специалистов нефтяной, нефтехимической, газовой и др. отраслей промышленности, в которых процессы разделения являются составной частью промышленной технологии.

Авторы: Ю. К. Молоканов, Т. П. Кораблина, М. А. Клейновская, М. А. Щелкунова.

Р $\frac{31402-113}{050(01)-74}$ 113-74

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Глава I. Физико-химические свойства и краткая характеристика кремнийорганических соединений	9
Физико-химические свойства хлорсиланов	9
Физико-химические свойства олигоорганосилоксанов	21
Области применения и краткая характеристика кремнийорганических соединений	51
Глава II. Расчеты процессов разделения кремнийорганических соединений	54
Перегонка	54
Однократная перегонка	55
Постепенная перегонка	55
Перегонка многокомпонентных смесей в присутствии инертного газа или водяного пара	57
Периодическая ректификация	59
Периодическая ректификация бинарных смесей	59
Периодическая ректификация многокомпонентных смесей	62
Непрерывная ректификация	62
Ректификация бинарных смесей	63
Ректификация многокомпонентных смесей	65
Выбор температуры и давления в ректификационных колоннах	69
Расчет абсорбции и десорбции	70
Абсорбция тощих газов	70
Абсорбция жирных газов	71
Десорбция	73
Молекулярная дистилляция	74
Скорость молекулярного испарения	74
Коэффициент разделения и число теоретических молекулярных тарелок (Т. М. Т.)	75
Хладоагенты и теплоносители	76
Хладоагенты	76
Теплоносители	77
Подготовка ректификационной аппаратуры к эксплуатации	79

Г л а в а III. Разделение метилхлорсиланов	81
Состав продуктов синтеза метилхлорсиланов	81
Технологическая схема производства метилхлорсиланов	83
Разделение смесей метилхлорсиланов с применением азеотропных и экстрактивных агентов	95
Технологические схемы азеотропной ректификации смеси триметилхлорсилана с четыреххлористым кремнием в присутствии ацетонитрила	95
Разделение смесей метилхлорсиланов с помощью экстрактивных агентов	99
Химические способы очистки метилхлорсиланов	100
Удаление органических примесей	100
Химические способы очистки диметилдихлорсилана	100
Очистка триметилхлорсилана от четыреххлористого кремния	105
Различные схемы ректификации метилхлорсиланов	112
Г л а в а IV. Разделение этилхлорсиланов	119
Состав продуктов синтеза этилхлорсиланов	119
Технологическая схема производства этилхлорсиланов	120
Ректификация этилхлорсиланов	122
Г л а в а V. Разделение фенилхлорсиланов	127
Состав продуктов синтеза фенилхлорсиланов	127
Технологическая схема производства фенилхлорсиланов	129
Технологические схемы непрерывной ректификации фенилхлорсиланов	144
Г л а в а VI. Разделение продуктов синтеза метилфенилдихлорсилана (МФДХС)	147
Состав продуктов синтеза МФДХС	147
Технологическая схема производства МФДХС	148
Выделение чистого МФДХС	152
Избирательный гидролиз	152
Частичная этерификация в сочетании с окислением и ректификацией	155
Г л а в а VII. Выделение метилдихлорфенилдихлорсилана (МДХФДХС) из реакционных смесей	157
Состав продуктов синтеза метилполихлорфенилдихлорсиланов (МПХФДХС)	157
Технологические схемы выделения МДХФДХС	160
Выделение МДХФДХС из продуктов каталитического хлорирования	160
Выделение МДХФДХС из продукта термической конденсации	162
Г л а в а VIII. Выделение метилвинилдихлорсилана (МВДХС)	163
Состав продуктов синтеза МВДХС	163
Технологическая схема производства МВДХС	164

Глава IX. Разделение олигоорганосилоксанов	167
Получение олигоорганосилоксанов	167
Разделение олигодиметилсилоксанов	170
Разделение олигодиметилциклосилоксанов	170
Разделение α,ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов	173
Разделение олигодиметилсилоксанов разветвленной структуры	181
Разделение олигодизтилсилоксанов	183
Состав продуктов синтеза олигодизтилсилоксанов	183
Технологическая схема производства олигоэтилсилоксанов	185
Разделение олигоэтилсилоксанов периодическим способом	186
Разделение олигоэтилсилоксанов непрерывным способом	188
Разделение олигометилфенилсилоксанов	189
Разделение олигометилфенилциклосилоксанов	189
Разделение олигометилфенилсилоксанов, получаемых из ТМХС и МФДХС	190
Разделение сополимеров	194
Выделение олигоорганосилоксанов, содержащих гетероатомы в органическом радикале	197
Глава X. Тарельчатые колонны	199
Конструкции тарелок	199
Стандартные конструкции	199
Новые конструкции	200
Гидравлический расчет тарелки	204
Диаметр тарельчатых колонн	204
Расчет переливных устройств	207
Гидравлический расчет колпачковой тарелки	210
Гидравлический расчет струйной тарелки с вертикальными перегородками	214
Эффективность тарелок различных конструкций при ректификации метилхлорсиланов	215
Глава XI. Насадочные колонны	220
Типы насадок	220
Основные факторы, влияющие на работу насадочной колонны	226
Гидравлика насадочных колонн	228
Расчет допустимой скорости пара	228
Расчет сопротивления насадочной колонны	229
Эффективность насадочных колонн	231
Аппаратура для лабораторной ректификации	232
Сведения о лабораторных ректификационных установках	232
Аппаратурное оформление лабораторной ректификации	234
Элементы автоматизации лабораторных колонн	235
Определение эффективности насадочных колонн	236
Глава XII. Аппаратура для разделения в умеренном и глубоком вакууме	238
Аппаратура простой дистилляции	238
Перегонные кубы	238

Роторные дистилляторы	240
Ректификационные колонны	244
Колонны с насадкой из регулярно уложенных колец Рашига	244
Ректификационные колонны с насадкой из пружин	249
Трубчатые ректификационные колонны	250
Пленочные колонны с плоскопараллельной насадкой	253
Пленочные ректификационные колонны с насадкой из плоских листов металлической сетки	255
Роторные ректификационные колонны	256
Колонны с вращающимися тарелками	256
Роторные лопастные ректификаторы	259
Аппараты молекулярной дистилляции	261
Приложение	269
<i>Литература</i>	275

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия кремнийорганических соединений насчитывает около 150 лет, однако промышленное производство кремнийорганических продуктов, получивших широкое практическое применение, началось немногим более 25 лет назад [246, 646].

Кремнийорганические продукты, выпускаемые в промышленных масштабах, получили общее наименование «силиконы», хотя этот термин и не отражает полностью особенности химического строения этих продуктов и их свойства.

Из большого числа силиконов наиболее распространены соединения, имеющие циклические, линейные или сетчатые структуры, образованные чередующимися атомами кремния и кислорода с различными органическими радикалами у атома кремния.

Первоначально производство силиконов диктовалось исключительно потребностями военной техники, поэтому выпуск их был невелик, а стоимость достаточно высока.

После 1945 г. были предприняты изыскания новых областей применения силиконов, разрабатывались новые продукты с разнообразными свойствами, совершенствовалась технология производства. Благодаря успешному решению этих задач объем мирового производства силиконов к 1955 г. достиг 10 000 т и к 1970 г. составляет свыше 100 000 т в год [246, 645].

Начиная с 1955 г. за каждые пять лет производство товарных силиконов возрастало примерно вдвое. При этом необходимо иметь в виду, что, в связи с увеличением выпуска эмульсий, композиций и т. п., удельный вес силиконовых полимеров в товарной продукции непрерывно снижается.

Высокие темпы производства силиконов сохраняются и в ближайшие годы, о чем свидетельствуют крупные капиталовложения в строительство новых предприятий и установок и ввод в эксплуатацию крупных заводов за последние 2—3 года во всех передовых в техническом отношении капиталистических странах, производящих силиконы [595, 620, 626, 632, 633, 636].

В настоящее время номенклатура товарных кремнийорганических продуктов содержит несколько сот наименований.

Производством силиконов занимается свыше 20 крупных фирм; еще большее число фирм использует силиконы. Особенно

быстро внедряются силиконы в самолето- и ракетостроение, судостроение, космическую технику, радиоэлектронику, строительство, медицину [246, 456, 457, 595].

Несмотря на относительно высокую стоимость, применение силиконов может оказаться целесообразным даже в областях традиционного использования других продуктов, так как дает возможность получить более высокие эксплуатационные показатели.

Интерес, который проявляется к кремнийорганическим продуктам, и высокие темпы развития данной отрасли промышленности ставят большие задачи перед производителями и учеными, работающими в этой области.

В этой связи представлялось целесообразным изложить в обобщенном виде сведения, относящиеся к получению основных кремнийорганических продуктов. При этом необходимо отметить, что если по химии кремнийорганических соединений и их свойствам имеется весьма обширная литература, то вопросы разделения сложных смесей, являющихся сырьем для получения большинства как промежуточных, так и конечных продуктов, изложены весьма скудно — в виде отдельных публикаций в периодической печати.

Поэтому авторы стремились в первую очередь выявить те стороны процессов разделения кремнийорганических продуктов, которые являются общими для ряда смесей, и одновременно отметить те или иные особенности, которые присущи именно данному классу соединений. Изложенные методы и рекомендации позволяют выполнить расчеты основных элементов разделительной аппаратуры и выбрать технологическую схему процесса.

Отдельные положения изложены достаточно сжато, вследствие того что довольно широкий круг проблем необходимо было осветить в книге сравнительно небольшого объема.

Авторы выражают благодарность проф. М. В. Соболевскому за ценные замечания и советы.

Поскольку книга по разделению кремнийорганических соединений выходит впервые, она, очевидно, не лишена отдельных недостатков. Авторы будут признательны читателям, если они пришлют замечания.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим основные физико-химические свойства, знание которых важно для разработки и анализа процессов разделения и соответствующей аппаратуры.

По сложившейся традиции для облегчения наименования кремнийорганических мономеров приняты следующие сокращенные обозначения:

В — винил
Д — ди
К — кремний
М — метил
С — силан
Т — три
Ф — фенил
Х — хлор
Ч — четыре
Э — этил

Там, где это возможно, приведем зависимости, позволяющие, хотя и приближенно, описать те или иные свойства кремнийорганических соединений.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРСИЛАНОВ

Большинство хлорсиланов представляют собой бесцветные или слегка окрашенные жидкости, обладающие резким запахом, обусловленным выделением хлористого водорода при контакте хлорсиланов с влагой воздуха.

Хлорсиланы хорошо растворяются в органических растворителях (толуол, бензол, тетрагидрофуран, гептан и т. п.).

В табл. I.1. приведены температуры кипения и плавления, показатели преломления и плотности хлорсиланов.

С достаточной степенью точности температуру кипения $t_{\text{кип}}$ (в °C) индивидуальных хлорсиланов можно определить по уравнению [512]:

$$t_{\text{кип}} = 230,14 \sqrt{\Sigma t_N} - 543 \quad (I,1)$$

где Σt_N — суммарный вклад отдельных атомов и групп атомов, составляющих молекулу, в величину температуры кипения (см. табл. I.2).

Т а б л и ц а 1.1. Основные физико-химические характеристики хлорсиланов
[1, 4, 30, 43, 129, 150, 172, 174, 228, 255, 396, 422, 556, 561, 631]

Формула соединения	Условное обозначение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
HSiCl_3	ТХС	31,7—31,8	—126,6; —127,0	1,3417	1,4020
$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	ДМХС	35,7—36,0	—111,0	0,8625	1,3832
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	МДХС	41,0—41,2	—90,6	1,1069—1,1087	1,3992—1,4000
SiCl_4	ЧХК	57,3—57,6	—68,8; —70,0	1,4927—1,4830	1,4126
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	ТМХС	57,6—57,9	—57,7	0,858—0,859	1,3885—1,3890
CH_3SiCl_3	МТХС	65,8—66,1	—77,5; —77,8	1,2761—1,2769	1,4123—1,4124
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	ДМДХС	70,1—70,3	—76,0	1,0663	1,4003
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	ЭДХС	74,5—74,9	—107,0	1,0926	1,4148
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	ЭТХС	99,5—100	—105,6	1,2449	1,4263
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	ДЭДХС	129,0—130,0	—96,5	1,053	1,4291; 1,4309 (при 25 °C)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	ТЭХС	146—146,3	—50	0,897	1,4314
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	ФДХС	184	—	1,2115	1,5246—1,5257
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	ФТХС	201,0—201,1	—	1,3210—1,3240	1,5238—1,5247
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	ДФДХС	304,0—304,4	—22	1,2216	1,5819
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	ТФХС	378	97	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}$	ДМФХС	193,5	—	1,0274	1,5082—1,5089
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$	МФДХС	203,5—204,0	—	1,1778	1,5188
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$	МДФХС	295,0—295,5	—	1,1277	1,5742
$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	ВТХС	90,6	—	1,2426	1,4295
$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$	МВДХС	93,0—93,4	—	1,0858—1,0868	1,4270—1,4291
$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$	ВФДХС	220,7	—	1,1765	1,5305
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$	ЭФДХС	—	—	1,1554	1,5198
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiCl}_2$	МХФДХС	231—232	—	1,3017	1,5360
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiCl}_2$	МДХФДХС	257—258	—	1,4185	1,5550
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{SiCl}_2$	МТХФДХС	276—280	—	1,5237	1,5719

Таблица 1.2. Значения t_N для расчета температур кипения хлорсиланов

Атом	Атомная группа					Ради- кал	Атомная группа			
	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-\text{Cl} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{SiCl}_3$	SiCl_4	R_3SiCl		$\text{R}-\begin{array}{c} \\ \text{Si} \\ \end{array}$	$\text{R}_2-\begin{array}{c} \\ \text{Si} \\ \end{array}$	$\text{R}_3\text{Si}-$	R_4Si
Si	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	CH_3	3,43	3,17	3,02	2,74
H	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	C_2H_5	6,83	6,17	5,91	5,89
Cl	5,05	4,17	3,59	3,39	4,51	C_3H_7	9,47	8,97	8,33	7,85
						C_6H_5	18,87	18,76	18,41	17,73

Если известна температура кипения при атмосферном давлении, то температуру кипения этого же вещества при данном давлении можно рассчитать по номограммам, приведенным на рис. I-1 и I-2 [515]. Расчеты по номограммам обеспечивают точность в пределах $\pm 5\%$.

Плотность паров хлорсиланов рассчитывают по уравнению

$$d_n = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{T} \quad (1,2)$$

где d_n измеряется в кг/м^3 ; M — молярная масса; P — рабочее давление, мм рт. ст.; T — рабочая температура, К.

Для приближенного расчета коэффициентов преломления может быть использовано уравнение, предложенное в работе [622]:

$$n_D^{20} = 1 + \frac{0,3218 d_{\text{ж}}^{0,38} T_{\text{кип}}^{0,12}}{N^{0,06}} \quad (1,3)$$

где $d_{\text{ж}}$ — плотность жидкости при 20°C , г/см^3 ; $T_{\text{кип}}$ — температура кипения при 760 мм рт. ст., К; N — число атомов в молекуле.

Коэффициенты преломления, рассчитанные по данному уравнению, превышают величины, приводимые в литературе: для хлорсиланов с числом атомов менее 20 — на 10%; для хлорсиланов с числом атомов 20 и более — менее чем на 7%.

В табл. 1.3 приведены данные о поверхностном натяжении и вязкости жидкой и паровой фаз некоторых хлорсиланов при нормальных условиях, а также в состоянии кипения.

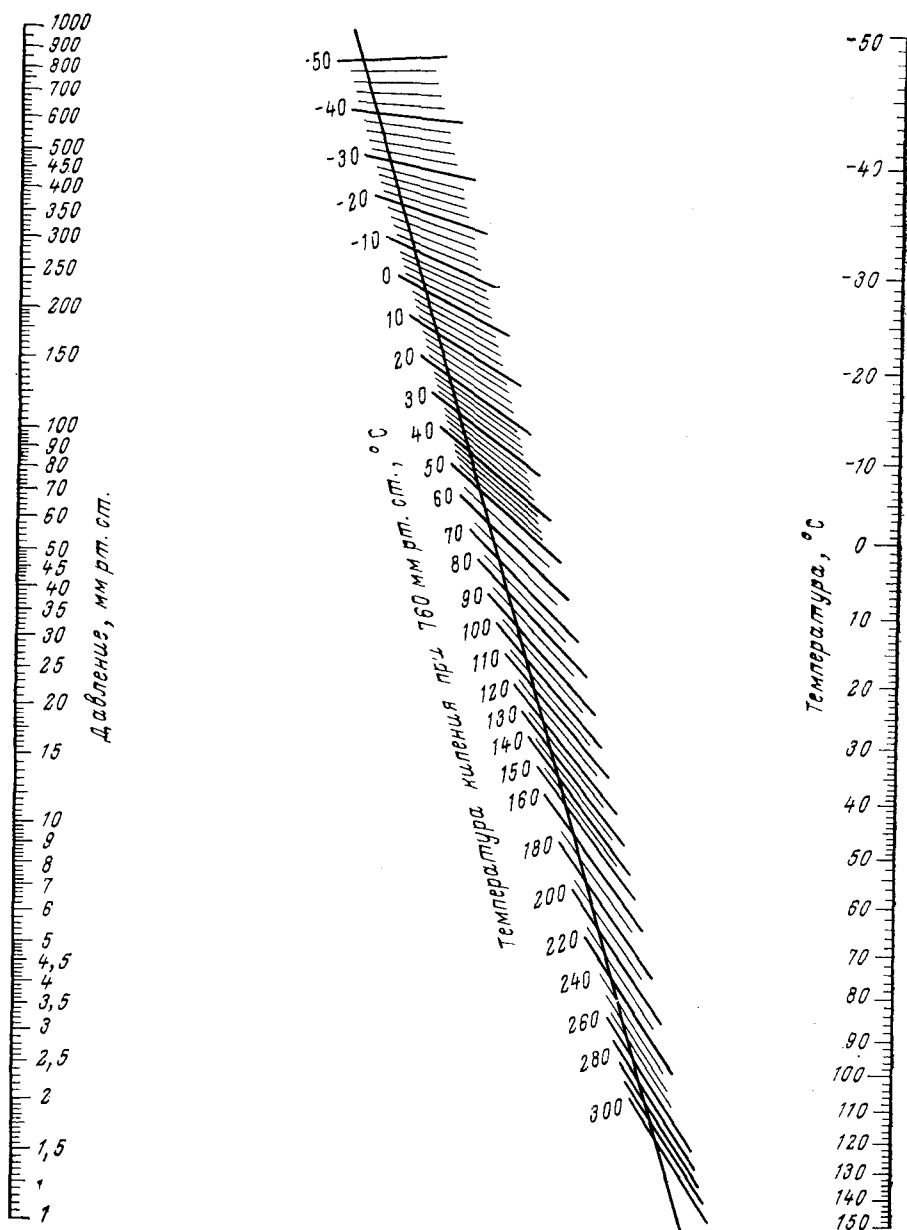


Рис. 1-1. Зависимость давления от температуры для низкокипящих компонентов.

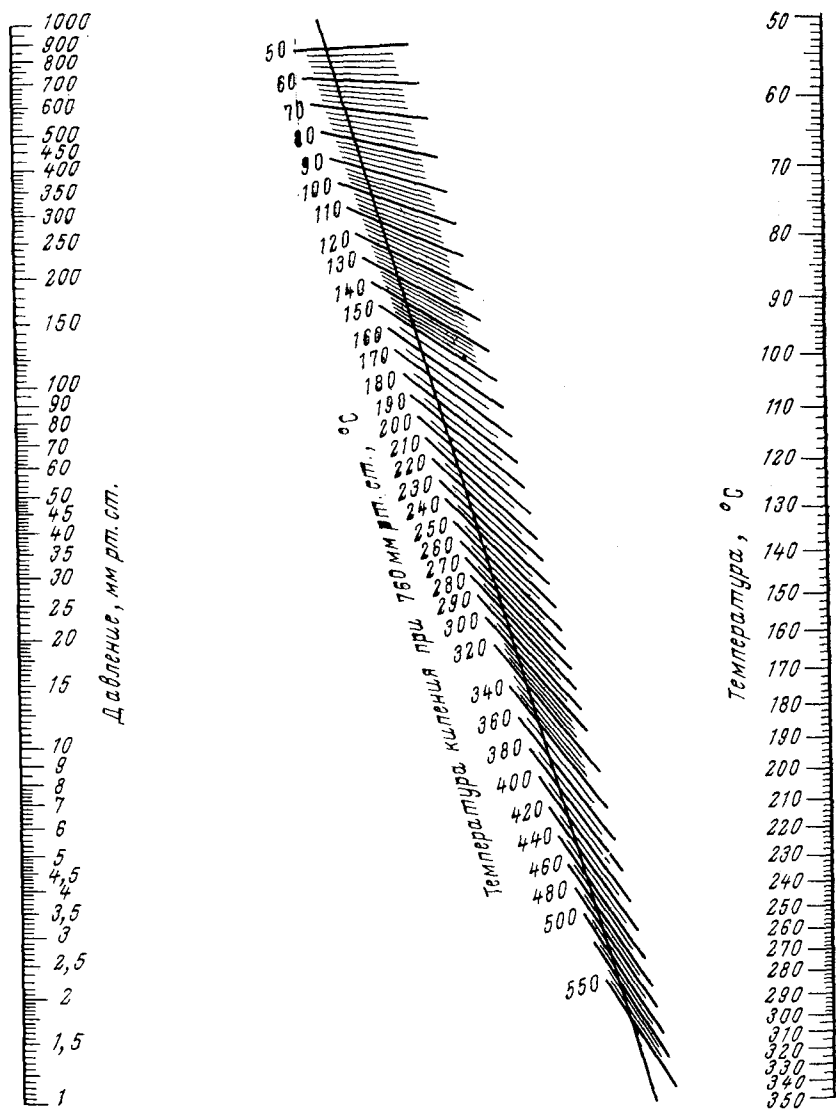


Рис. 1-2. Зависимость давления от температуры для высококипящих компонентов

Таблица 1.3. Поверхностное натяжение и вязкость жидких и парообразных хлорсиланов [4, 129, 507, 517, 637]

Условное обозначение соединения	Поверхностное натяжение*, дин/см		Вязкость жидкости, сСт		Вязкость паров μ , мкПа \cdot с, при $t_{кип}$
	при 20 °С	при $t_{кип}$	при 20 °С	при $t_{кип}$	
ЧХК	16,31 (18,9); 19,05	—	—	—	111,5
ТХС	18,27; 18,3; 17,45	17,0	0,25	0,23	104,4
МДХС	19,7; 18,7	14,6	0,38	0,35	96,2
ТМХС	19,7; 17,25 (26); 17,58	12,7; 15,92 (41,0)	0,50	0,42	84,5
ДМДХС	19,7; 20,16	11,0	0,50	0,38	96,5
МТХС	19,7; 20,24	11,5	0,45	0,36	104,5
ЭДХС	21,7; 21,5	15,0	0,55; 0,49	0,36	96,7
ДЭХС	22,3	—	0,48	—	87,0
ЭТХС	23,7	16,1	0,53	0,35	104,3
ДЭДХС	29,3	21,5	0,74	0,33	96,9
ТЭХС	—	—	—	—	87,0
ФТХС	27,21	8,4	—	0,39	115,0
ДФДХС	34,35	10,6	5,17	0,23	110,2
МФДХС	—	—	1,35	0,32	105,6
МВДХС	—	—	0,50	—	96,1
ЭФДХС	—	—	1,48	0,30	106,0

* Данные из разных источников отделены точкой с запятой; в скобках указаны температуры экспериментов, отличающиеся от 20 °С.

Поверхностное натяжение хлорсиланов (с точностью до 10 %) можно рассчитать по уравнению для неассоциированных углеводородов, предложенному в работе [621]:

$$\sigma = 2,12 (T_{кр} - T) \left(\frac{d_{ж} - d_{п}}{M} \right)^{0,667} \quad (I,4)$$

где $T_{кр}$ — критическая температура, К; T — заданная температура, К; $d_{ж}$, $d_{п}$ — плотности жидкости и пара, г/см³; M — молярная масса; σ измеряется в дин/см.

Зависимость поверхностного натяжения σ (в дин/см) от температуры t (в °С) определяется уравнением [507]:

$$\sigma_t = \sigma_0 - \alpha_{\sigma} t \quad (I,5)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение при 0 °С; α_{σ} — температурный коэффициент, дин/(см \cdot °С).

Приведем температурные коэффициенты поверхностного натяжения некоторых хлорсиланов:

Условное обозначение соединения.

МТХС ДМДХС ТМХС ЧХК ТХС МДХС ФТХС ДФДХС
 α_{σ} , дин/(см·°С) . . 0,1109 0,1066 0,1013 0,1106 0,1214 0,1366 0,0970 0,0962

Рекомендуется пользоваться экспериментальными значениями вязкостей жидких хлорсиланов, так как имеющиеся уравнения для расчета этих величин дают ошибки до $\pm 20\%$ и даже больше.

Вязкость паров хлорсиланов можно вычислить по уравнению [234]:

$$\mu_p = 1,286 \cdot 10^{-4} \sqrt{M} P_{кр}^{2/3} (T/T_{кр}) \quad (1,6)$$

где μ_p — вязкость пара, сПз; M — молярная масса; $P_{кр}$ — критическое давление, кгс/см²; $T_{кр}$ — критическая температура, К; T — температура пара (газа), К.

Данные о зависимости давления насыщенных паров хлорсиланов от температуры приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Зависимость давления насыщенных паров хлорсиланов (мм рт. ст.) от температуры [29, 129, 192, 228*, 491]

Условное обозначение соединения	lg P, мм рт. ст.	Условное обозначение соединения	lg P, мм рт. ст.
ЧХК	$7,7463 - \frac{1605,44}{T}$	ФТХС	$7,40343 - \frac{1949,2}{t + 230,2}$
ТХС	$7,7612 - \frac{1485,70}{T}$	ДФДХС	$7,76387 - \frac{2555,5}{t + 229,5}$
МДХС	$7,6068 - \frac{1485,70}{T}$	ВТХС	$7,32234 - \frac{1513}{t + 250}$
ТМХС	$7,6470 - \frac{1576,09}{T}$	МВДХС	$7,715 - \frac{1767,4}{t + 273}$
ДМДХС	$7,6818 - \frac{1648,07}{T}$	МФДХС	$7,39465 - \frac{1966}{t + 230,1}$
МТХС	$7,7158 - \frac{1638,27}{T}$	ДМФХС	$7,47819 - \frac{1949,4}{t + 230,9}$
ЭДХС	$7,61426 - \frac{1664}{t + 276}$	МДФХС	$7,72216 - \frac{2459,2}{t + 218,1}$
ТЭХС	$7,25390 - \frac{1662,9}{t + 234}$	МХФДХС	$9,036 - \frac{3620}{t + 345}$
ДЭДХС	$7,42603 - \frac{1636,2}{t + 229,5}$	МДХФДХС	$6,040 - \frac{1228}{t + 117}$
ЭТХС	$7,56820 - \frac{1564,8}{t + 234,6}$		

* Данные, взятые из этой работы, были аппроксимированы.

В табл. I.5 сведены значения теплоемкости (C_p), теплопроводности жидкостей (λ), а также теплоты испарения (ΔH) и образования (ΔH_o) некоторых хлорсиланов.

Таблица I.5. Значения* теплоемкости, теплопроводности, а также теплоты испарения и образования хлорсиланов
[1, 37, 53—56, 114, 115, 126, 129, 228, 275, 399, 413, 491, 492, 503, 554, 561, 580, 597, 610]

Условное обозначение соединения	C_p , кал/моль·°C, при 25 °C	$\lambda \cdot 10^4$ кал/(см·с·°C)	ΔH , ккал/моль	ΔH_o , ккал/моль
ЧХК	34,74	—	7,0	—153,7; —153,0
ТХС	—	—	6,35	—112
ДМХС	—	—	5,9	—124,8; 73,0
МДХС	33,28; 35,52	2,9	6,8; 6,5	—99,0; —101
ТМХС	45,24; 44,65; 30,98	2,8	7,0; 7,06	—84,6; —91,9
МТХС	39,19; 40,81	3,4	7,4; 7,3	—139,8; —139,0
ДМДХС	41,58; 42,98	3,1	7,5	—110,9; —108,4
ЭДХС	40,0; 40,4	2,9	7,6; 7,48	—96,0
ТЭХС	63,41	—	9,0	—82,0
ЭТХС	42,51; 43,13	3,0	7,7; 9,2	—134; —124,5
ДЭДХС	51,32; 56,57	3,2	10,0; 9,4	—108
ТФХС	80,69	—	—	—33,7
ФТХС	52,7; 60,3	2,7	10; 10,78	—96,5
ДФДХС	67,81	2,7	14,0; 14,2	—52,2
МФДХС	60,76; 62,12	2,7	11,0; 10,86	—
МДФХС	—	—	14,07	—
ВТХС	41,84	—	8,13	—
МВДХС	43,7	2,5	8,0	—
ВФДХС	61,1	3,1	10,0	—
ЭФДХС	69,3	2,9	12	—
ДФФХС	—	—	10,79	—

* Данные из разных источников отделены точкой с запятой.

Для вычисления теплоемкости можно пользоваться эмпирическим уравнением, приведенным в работе [427]:

$$C_p = \frac{b}{\omega^{2,8}} \quad (I,7)$$

где b — коэффициент, соответствующий данному гомологическому ряду; ω — коэффициент; C_p — измеряется в кал/(г·°C).

Коэффициент ω определяют из уравнения

$$\omega = 0,1745 - 0,08387r, \quad (I, 8)$$

где T_r — приведенная температура.

Согласно данным, приведенным в работе [538], для неассоциированных жидкостей

$$b = 2,50 \cdot 10^{-3} (0,82 - d_{кр}) \quad (I, 9)$$

а для ассоциированных жидкостей

$$b = 17,50 \cdot 10^{-3} (0,377 - d_{кр}) \quad (I, 10)$$

где $d_{кр}$ — критическая плотность, г/см³.

Уравнение справедливо для $T_r < 0,65$ и $P < 10$ кгс/см².

Теплопроводность жидких хлорсиланов с точностью $\pm 20\%$ может быть вычислена по уравнению [602]:

$$\lambda = 3,59 \cdot 10^{-3} C_p d_{ж} \left(\frac{d_{ж}}{M} \right)^{1/3} \quad (I, 11)$$

где λ — теплопроводность, кал/(см·с·°C); C_p — теплоемкость, кал/(г·°C); $d_{ж}$ — плотность жидкости, г/см³; M — молярная масса.

Наиболее общим уравнением, позволяющим определять теплоту испарения, является уравнение Клаузиуса — Клапейрона [201]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H I}{T_n \Delta V} \quad (I, 12)$$

где P — давление паров, кгс/см²; T_n — температура насыщения, К; ΔH — теплота испарения, кал/моль; I — механический эквивалент теплоты, равный 41,3 кгс·см/кал; ΔV — разность между молярными объемами насыщенного пара и жидкости, см³/моль.

Если известны критические величины, то можно пользоваться уравнением, приведенным в работе [634]

$$\Delta H = \frac{RT \ln \frac{P}{P_{кр}}}{\frac{T}{T_{кр}} - 1} \quad (I, 13)$$

Для вычисления теплот образования привлекают различные аддитивные методы. В частности, теплоты образования, приведенные в табл. I.5, рассчитаны по схеме, предложенной в работе [275].

Критические параметры отдельных хлорсиланов представлены в табл. I.6.

Критическую температуру можно определить по приближенному уравнению, взятому из работы [466]

$$T_{кр} = 1,5T \quad (I, 14)$$

где $T_{кр}$ — критическая температура, К; T — температура кипения при 760 мм рт. ст., К. Обычно погрешность расчетов не пре-

Т а б л и ц а 1.6. Критические параметры некоторых хлорсиланов
[127, 177, 197, 227]

Условное обозначение соединения	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, кгс/см ²	$V_{кр}$, см ³ /моль	$d_{кр}$, г/см ³
ТХС	469	—	268,0	0,503
	495	41,2	254,0	—
ЧХК	507	—	326,3	0,52
	506	37,0	330	—
	506	37,0	291	—
МДХС	475	38,5	290	—
МТХС	518	54,9	339	—
	518	35,5	340	—
ДМДХС	520	34,4	350	—
	520	33,5	350	—
ТМХС	498	31,6	363	—
	498	31,2	360	—
ЭДХС	525	35,0	350	—
ЭТХС	560	33,2	400	—
	560	32,9	402	—
ДЭДХС	600	30,0	460	—
	598	30,2	456	—
ТЭХС	620	26,8	525	—
ФТХС	711	28,0	480	—
ДФДХС	880	22,5	630	—
ТФХС	1000	18,5	780	—
МФДХС	715	26,8	485	—
ВТХС	550	54,0	374	—

вышает 2—3%, однако в отдельных случаях могут иметь место более существенные отклонения.

Более строгим является расчет по методу, изложенному в работе [461]

$$\frac{T}{T_{кр}} = \frac{\Sigma \Delta t}{100} \quad (1,15)$$

где $\Sigma \Delta t$ — величина, представляющая собой сумму атомных, групповых и структурных факторов, приведенных в табл. 1.7.

Расчет критического давления выполняют по уравнению [460]

$$P_{кр} = \frac{M \cdot 10^4}{(\Sigma \Delta P)^2} \quad (1,16)$$

где M — молярная масса; $\Sigma \Delta P$ — сумма атомных, групповых и структурных величин, приведенных в табл. 1.7.

Таблица 1.7. Атомные и структурные факторы для расчета критических температур и давлений
(*n* — число атомов углерода в цепи)

Фактор	Δt	Примечание	ΔP	Примечание
Атомный				
Углерод	—55,32	—	—9,35	—
Водород	28,52	—	16,20	—
Кислород	1,39	—	17,20	—
Азот	30,6	Для аминов	0,0	—
	—26,29	Для колец	—	—
Хлор	29,89	—	48,0	—
Бром	31,15	—	68,8	—
Фтор	29,75	—	39,9	—
Сера	1,39	—	27,8	—
Кремний	—54,0	Для силанов	22,4	Для силанов
Групповой				
—ОН	31,63	Для фенолов	23,7	Для фенолов и спиртов
	От 35,62 до 29,0	Для спиртов	—	—
C=O	31,63	В кетонах	30,2	В кетонах
COOH	35,94	Для карбоксигруппы	57,7	Для карбоксигруппы
Структурный				
C=C	56,61	До $n=3$ для двойной связи	28,6	Для $n=2$
	55,21	Для $n=4$ и более при двойной связи	27,9 25,2 21,2	$n=3$ $n=4$ $n=5$
N—C	—19,17	Для аминов	—	—
N—H	—18,37	»	—3,15	Для аминов
Пятичленное кольцо	54,28	—	10,5	Для гомо-и гетероциклов
Шестичленное кольцо	53,52	—	7,2	То же
Бензольное кольцо	—	—	84,5	—

По данным работы [460] средняя погрешность этого метода для силанов составляет: при расчете критических температур — около 1,5 %, критических давлений — примерно 7,5 %.

В работе [609] приведено уравнение, содержащее три критических параметра

$$P_{кр} = 21,8 \frac{T_{кр}}{V_{кр}} \quad (1,17)$$

где $V_{кр}$ — критический объем, см³/моль.

Экспериментальные данные по парожидкостному равновесию для бинарных смесей некоторых хлорсиланов приведены в приложении.

Для расчета коэффициентов относительной летучести можно пользоваться уравнением Мельпольдера — Хиддингтона [101, 117, 525]

$$\lg \alpha = \frac{\Delta t}{T_{\text{кип}}} \left(7,30 - 1,15 \lg P + \frac{T_{\text{кип}}}{179 \lg P} \right) \quad (\text{I}, 18)$$

где Δt — разность температур кипения рассматриваемой пары компонентов смеси; $T_{\text{кип}}$ — средняя температура кипения смеси, К; P — давление в системе, мм рт. ст.

На рис. 1-3 изображены зависимости коэффициентов относительной летучести некоторых бинарных и псевдобинарных смесей хлорсиланов от состава, рассчитанные по равновесным данным, приведенным в приложении.

Таблица 1.8. Температура вспышки, самовоспламенения* и области воспламеняемости хлорсиланов [260, 392, 553]

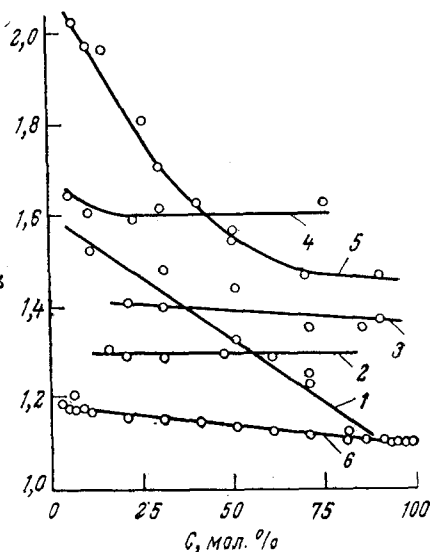
Условное обозначение соединения	$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{св}}, ^\circ\text{C}$	Пределы воспламеняемости, объемн. %		Температурные пределы воспламеняемости	
			нижний	верхний	нижний	верхний
ТХС	Ниже —50	175	1,2	90,5	—56	28
МДХС	Ниже —70	175	0,2	91,0	Ниже —70	37
ТМХС	—28,0	445; 395	—	—	—28	30
МТХС	6,0	408; выше 400	8,0	99,0	3,0	64
ДМДХС	—28,0	380; выше 400	0,8	39,3	—41,0	42
ЭДХС	Ниже —70	220	0,2	58,0	Ниже —70	57
ДЭДХС	—6,0	295	0,2	77,5	—18	122
ЭТХС	14,0	—	—	—	—	—
ФДХС	4,0	390	—	—	1,0	169
ФТХС	49,0	508; выше 400	0,3	77,5	49	170
ДФДХС	—	Выше 400	—	—	—	—
ВТХС	10	200; 263	4,4	99,0	—12,0	77
МВДХС	—12	300	0,7	87,0	—35	87
МФДХС	38,0	490	0,2	5,7	20	111
МХФДХС	77	470	—	—	69,0	163
МДХФДХС	104	435	—	—	104	170
МДФХС	72	480	—	—	72	200

* Данные из разных источников отделены точкой с запятой.

В табл. I.8 приведены температуры вспышки $t_{\text{всп}}$, самовоспламенения $t_{\text{св}}$ и пределы воспламеняемости отдельных хлорсиланов. Большинство хлорсиланов относится к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ).

Рис. 1-3. Зависимость коэффициентов относительной летучести α бинарных и псевдобинарных смесей γ от состава [C (в мол.%) — концентрация]:

1 — ЧХК — МТХС; 2 — ТМХС — МТХС;
3 — азеотроп (ТМХС — ЧХК) — МТХС;
4 — МДХС — азеотроп; 5 — МДХС — ЧХК; 6 — МТХС — ДМДХС.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ

Наиболее подробно исследованы физико-химические свойства низкомолекулярных индивидуальных олигоорганосилоксанов и технических продуктов, представляющих собой сложные смеси.

В литературе имеются данные по зависимости давления насыщенного пара от температуры для низкомолекулярных олигодиметилсилоксанов с числом атомов кремния от 2 до 11 [58, 60, 482, 545, 606] и для олигометилфенилсилоксанов с числом атомов кремния от 3 до 6 [59, 434, 536], олигоэтилсилоксанов с числом атомов кремния от 4 до 7 [2, 225]. Для других классов олигомеров имеются лишь сведения по температурам кипения отдельных соединений [7, 8, 20, 79, 80, 89, 212, 335, 468]. Данные о давлении насыщенных паров кремнийорганических соединений приведены в работах [129, 587].

Зависимость насыщенных паров индивидуальных олигоорганосилоксанов и их смесей от температуры достаточно точно описывается видоизмененным уравнением Клаузиуса — Клапейрона [2, 58, 59, 60, 545, 606]

$$\lg P = A - \frac{B}{T} \quad (I, 19)$$

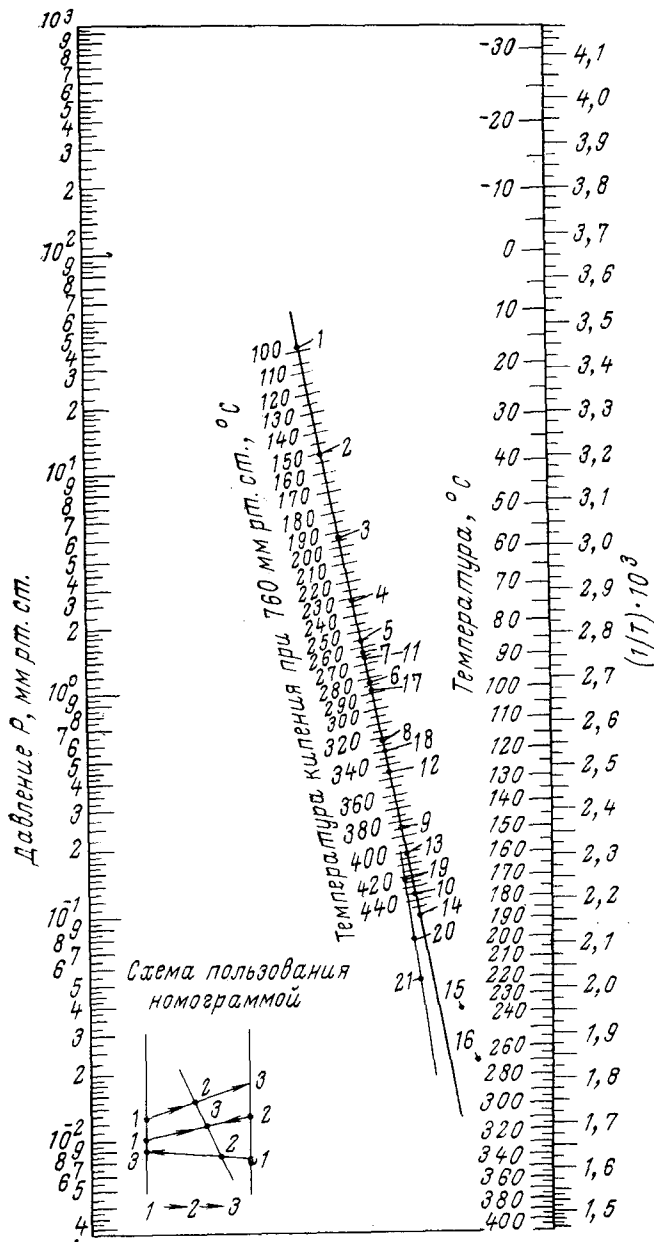


Рис. I-4. Номограмма для определения давления насыщенного пара в зависимости от температуры олигоорганосилоксанов линейной структуры (расчетное уравнение $\lg P = A - B \frac{1}{T}$). Обозначения силоксигрупп:

$M - (CH_3)_3SiO_{1/2}$; $M' - CH_3(C_6H_5)_2SiO_{1/2}$; $D - (CH_3)_2SiO$; $D' - CH_3C_6H_5SiO$; 1 — M_2 ; 2 — M_2D ; 3 — M_2D_2 ; 4 — M_2D_3 ; 5 — M_2D_4 ; 6 — M_2D_5 ; 7 — M_2D' ; 8 — $M_2D'_2$; 9 — $M_2D'_3$; 10 — $M_2D'_4$; 11 — M_2DD' ; 12 — $M_2D_2D_2$; 13 — M_2D_3D' ; 14 — $M_2D_4D'_4$; 15 — $M_2D_5D'_5$; 16 — $M_2D_6D'_6$; 17 — M_2D_2D' ; 18 — $M_2DD'_2$; 19 — M_2 ; 20 — M_2D' ; 21 — M_2D_2 .

Для проведения практических расчетов можно пользоваться номограммами, приведенными на рис. I-4 и I-5, построенными на основании уравнения (I.19). Номограммы являются обобщением данных, приведенных в работах [58—60], а также полученных на основе следующих уравнений:

для олигодиметилсилоксанов линейного строения

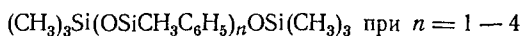
$$\lg P = 6,28 - \frac{1030}{T} + \left(0,443 - \frac{360}{T}\right) k_{\text{Si}}; \quad k_{\text{Si}} = 5 - 11 \text{ [606] (I,20)}$$

$$\lg P = 7,1822 + 0,21351k_{\text{Si}} - \frac{1}{T} (1284,32 + 271,89k_{\text{Si}}); \quad k_{\text{Si}} = 2 - 7 \text{ (I,21)}$$

для олигодиметилсилоксанов циклического строения

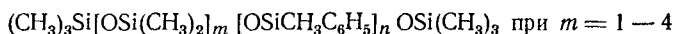
$$\lg P = 7,07 - \frac{1190}{T} + \left(0,265 - \frac{294}{T}\right) k_{\text{Si}}; \quad k_{\text{Si}} = 4 - 8 \text{ (I,22)}$$

для α, ω = гексаметилолигометилфенилсилоксанов



$$\lg P = 7,3999 + 0,3610k_{\text{Si}} - \frac{1}{T} (1163,993 + 595,019k_{\text{Si}}); \quad k_{\text{Si}} = 3 - 6 \text{ (I,23)}$$

для α, ω = гексаметилолигодиметилметилфенилсилоксанов



$$\lg P = 7,5499 + 0,2225k_{\text{Si}} - \frac{1}{T} (1635,659 + 336,436k_{\text{Si}}); \quad k_{\text{Si}} = 4 - 10 \text{ (I,24)}$$

Для расчета теплот испарения диметилсилоксанов предложены следующие уравнения [606]:

для линейных олигомеров

$$\Delta H = 4,70 + 1,65k_{\text{Si}}; \quad k_{\text{Si}} = 5 - 11 \text{ (I,25)}$$

для циклических олигомеров

$$\Delta H = 5,45 + 1,35k_{\text{Si}}; \quad k_{\text{Si}} = 4 - 8 \text{ (I,26)}$$

В уравнениях (I, 20) — (I, 26) P — давление насыщенного пара, мм рт. ст.; T — температура, К; k_{Si} — число атомов кремния в цепи олигомера; ΔH — скрытая теплота испарения, ккал/моль.

Теплоты испарения олигоорганосилоксанов обычно изменяются в пределах от 10 до 30 ккал/моль, увеличиваясь с возраста-

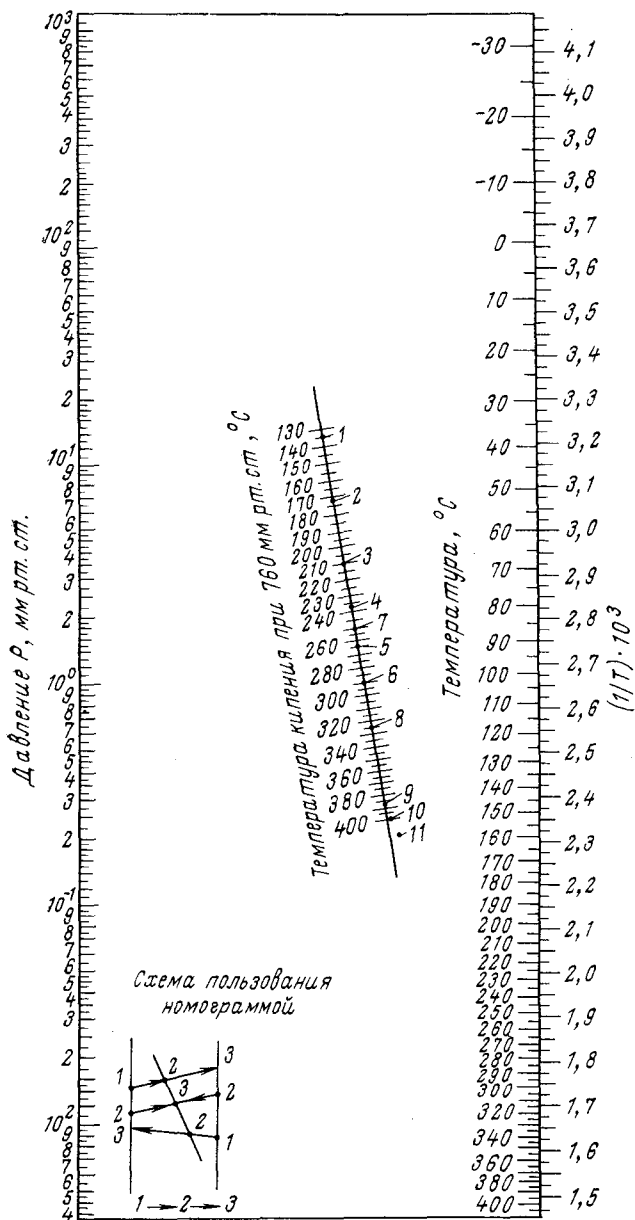


Рис. 1-5. Номограмма для определения давления насыщенного пара в зависимости от температуры олигоорганосилоксанов циклической структуры (общая формула соединений $D_m D'_n$):

1 — D_3 ; 2 — D_4 ; 3 — D_5 ; 4 — D_6 ; 5 — D_7 ; 6 — D_8 ; 7 — $D_3 D'_1$; 8 — $D_2 D'_2$; 9 — $D_2 D'_4$; 10 — $D'_{3\text{цис}}$; 11 — $D'_{3\text{транс}}$.

нием мольной массы олигомера и размеров органических радикалов.

Теплоемкость олигодиметилсилоксанов, вязкость которых находится в пределах от 0,65 до 20 000 сСт, изменяется от 0,32 до 0,42 ккал/(кг·°C) в интервале температур от 20 до 250 °C [261, 275, 395, 409, 571]; олигодиетилсилоксанов от 0,39 до 0,45 ккал/(кг·°C) [266, 275]; олигометилфенилсилоксанов от 0,38 до 0,65 ккал/(кг·°C) [263, 275] и олигохлорорганосилоксанов, а также олигофторорганосилоксанов от 0,42 до 0,50 ккал/(кг·°C) [265].

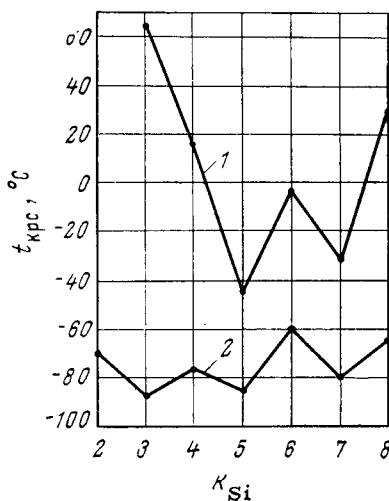


Рис. I-6. Температура кристаллизации низкомолекулярных олигодиметилсилоксанов:

1 — циклическая структура; 2 — линейная структура.

Коэффициент теплопроводности в интервале температур от —50 до 300 °C изменяется в следующих пределах: для олигодиметилсилоксанов от 0,085 до 0,132 ккал/(м·ч·°C) [395]; для олигодиетилсилоксанов от 1,00 до 1,44 ккал/(м·ч·°C) [266]; для олигометилфенилсилоксанов от 0,10 до 0,125 ккал/(м·ч·°C) [263] и для олигохлор(фтор)органосилоксанов от 0,109 до 0,338 ккал/(м·ч·°C) [265].

Переход олигомеров в твердое состояние происходит путем кристаллизации либо стеклования. Кристаллизация характерна для олигомеров регулярной структуры, а стеклование, которое протекает в некотором интервале температур, — для олигомеров с рыхлой и неоднородной структурой цепей молекул [21, 214, 221].

На рис. I-6 и в табл. I.9 приведены зависимости температур кристаллизации ($t_{крс}$) от числа атомов кремния k_{Si} в цепи для

Т а б л и ц а 1.9. Основные физико-химические свойства индивидуальных олигометил- и метилгидридсилоксанов*

Формула соединения	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	$t_{\text{пл}}$ °C	n_D^{20}	d_4^{20}	v при 20 °C, сСт	V при 20 °C, см ³ /моль	MR_D	E , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	Номер ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	100,5	—68	1,3772	0,7638	0,662	212,5	48,90	2110	8,0	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_1\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	153	—86	1,3848	0,8200	1,096	288,3	67,62	2260	9,65	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	194	—76	1,3895	0,8536	1,632	363,7	86,25	2410	11,30	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	229	—84	1,3925	0,8755	2,226	439,3	104,90	2560	12,95	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	142 (20)	—59	1,3948	0,8910	2,875	514,8	123,56	2710	14,60	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	184,5(40)	—78	1,3965	0,9012	3,514	590,3	142,26	—	16,25	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	202 (40)	—63	1,3970	0,9099	4,226	665,8	160,75	—	17,9	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	199 (16)	—	1,3980	—	5,061	741,3	—	—	19,55	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_8\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	202,8(10)	—	1,3988	—	—	816,8	—	—	21,20	482, 485, 546, 600, 606
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	201,8(4,7)	—	1,3994	—	—	892,3	—	—	22,85	483, 485, 546, 600, 606
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	134	64,5	—	—	—	—	55,94	—	11,8	483, 485, 546, 600, 606

$[(CH_3)_2SiO]_4$	175	17,4	1,3968	0,9558	2,531	310,0	74,59	—	10,85	483, 485, 546, 600, 606
$[(CH_3)_2SiO]_5$	210	—44,0	1,3982	0,9593	4,457	386,0	93,23	—	12,30	483, 485, 546, 600, 606
$[(CH_3)_2SiO]_6$	245	—3,0	1,4015	0,9672	7,800	459,6	111,88	—	13,55	483, 485, 546, 600, 606
$[(CH_3)_2SiO]_7$	148 (20)	—32,0	1,4040	0,9730	11,770	533,3	130,52	—	14,90	483, 485, 546, 600, 606
$[(CH_3)_2SiO]_8$	97 (0,5)	31,5	1,4060	—	—	—	149,17	—	16,25	483, 485, 546, 600, 606
$[(CH_3)_2SiO]_9$	130 (1)	—	1,4070	—	—	—	167,82	—	—	483, 485, 546, 600, 606
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)HSiO]Si(CH_3)_3$	—	—	1,3818	0,8194	—	270,9	—	—	—	565
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)HSiO]_2Si(CH_3)_3$	—	—	1,3854	0,8559	—	326,0	—	—	—	565
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)HSiO]_3Si(CH_3)_3$	85,6 (10)	—	1,3878	0,8806	—	388	—	—	—	565
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)HSiO]_4Si(CH_3)_3$	107 (10)	—	1,3895	0,8991	—	404,8	—	—	—	565
$[CH_3HSiO]_3$	93,8	—	1,3770	0,9677	—	183,0	—	—	—	327
$[CH_3HSiO]_4$	134,5	—69	1,3870	0,9912	—	242,0	—	—	—	565
$[CH_3HSiO]_5$	168,7	—108	1,3912	0,9985	—	301,0	—	—	—	565
$[CH_3HSiO]_6$	92,8 (21)	—79	1,3944	1,006	—	360,0	—	—	—	565
$CH_3Si[OSi(CH_3)_3]_3$	190	—80	1,3880	—	—	—	—	—	—	546
$CH_3Si[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3]_3$	132—134 (2)	—	1,3999	0,9179	—	822,0	218,60	—	—	13
$Si[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3]_4$	140—142 (0,5)	—	1,4010	0,9298	—	1050	254,54	—	—	13

* В скобках указаны остаточные давления, мм рт. ст.

низкомолекулярных олигодиметилсилоксанов [482], а на рис. I-7 — температур застывания (t_3) олигомеров этого же класса, имеющих разветвление в основной цепи.

На рис. I-8 приведены зависимости температур застывания (t_3) олигомеров, содержащих хлор в фенильном радикале [107].

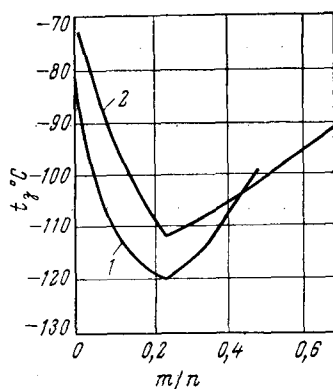


Рис. I-7. Зависимость температуры застывания олигомеров типа $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n[\text{O}-(\text{SiCH}_3)_3-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ от числа разветвлений (m/n) при степени полимеризации: 1 — равной 8; 2 — равной 50.

Олигодиметилсилоксаны линейной структуры кристаллизуются при температурах от -60 до -90 °C, а циклические — от -40 до 60 °C. Разветвленные олигомеры стеклуются в приблизительно интервале температур от -100 до -120 °C [221].

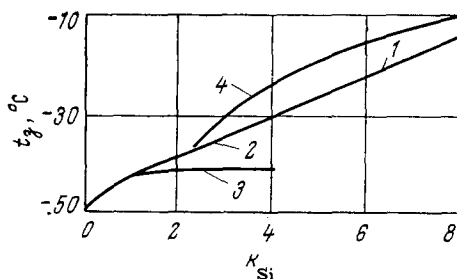


Рис. I-8. Зависимость температуры застывания олигометилфенилсилоксанов, содержащих хлор в фенильном радикале, от числа атомов Si в цепи олигомера типа:

- 1 — $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_4\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;
- 2 — $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;
- 3 — $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_{4-m}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;
- 4 — $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_{4-m}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$.

Низкомолекулярные линейные олигодиметилсилоксаны застывают при температурах ниже -120°C [2], а циклические — в интервале температур от -50 до -65°C (табл. I.10, $Q_{\text{и}}$ — теплота испарения) [229, 486].

Олигометилфенилсилоксаны имеют более высокие температуры застывания, причем с увеличением содержания фенильных радикалов в молекуле олигомера его температура застывания повышается (табл. I.11) [222, 439].

Температуры застывания линейных олигомеров, состоящих из метилфенилсилоксизвеньев, не выходят из пределов от 20 до -40°C [222, 263]; циклические соединения кристаллизуются в интервале температур от 40 до 100°C [428, 513, 530]. Олигодифенилциклосилоксаны кристаллизуются при температурах 180 — 200°C [484].

Самые низкие температуры застывания у олигомеров, в разветвлении цепи которых имеются пространственно-емкие радикалы: фенильные, этильные, изобутильные, бутильные, дихлорфенильные, γ -трифторпропильные и др. Их температуры застывания принадлежат интервалу от -90 до -135°C [202, 214, 221, 222].

В таблицу I.12 сведены основные физико-химические свойства олигоорганосилоксанов (V — мольный объем при 20°C , MR_D — молекулярная рефракция; E — энергия активации вязкого течения).

Введение хлора в метильный радикал низкомолекулярных олигодиметилсилоксанов несколько понижает их температуру застывания [335], а введение хлора в фенильный радикал линейных олигометилфенилсилоксанов повышает их температуру застывания [107].

Увеличение числа метилдихлорфенильных радикалов оказывает более резкое влияние на температуру застывания, чем увеличение числа метилхлорфенильных радикалов в молекуле олигомера.

Введение в цепь линейного олигодиметилсилоксана небольшого числа хлорфенильных радикалов понижает температуру застывания олигомеров до -90°C и ниже [110], включение γ -трифторпропильных и тиенильных силоксизвеньев — до -100°C [202, 203, 265, 284].

Вязкость олигоорганосилоксанов в зависимости от типа олигомера и его молекулярного веса может изменяться в весьма широких пределах — от величин меньше 1 сСт до 10^6 сСт. На рис. I-9, I-10, I-11, I-12, I-13 приведены зависимости кинематической вязкости ν индивидуальных олигомеров от температуры, а на рис. I-14, I-15, I-16 — от длины цепи (молекулярного веса) олигомеров. Для технических смесей, получаемых в промышленности, аналогичные данные имеются в литературе [253, 261, 263, 265, 266].

Таблица I.10. Основные физико-химические свойства индивидуальных этил- и метилэтилсилоксанов*

Формула соединения	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	$t_{\text{пл}}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	ν при 20 °C, сСт	V , см ³ /моль	MR_D	E , ккал/моль	Q_v , ккал/моль	Номер ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	173	—	1,3928	0,830	—	301	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	187 (733)	—	1,4005	0,8399	1,44	—	76,90	—	—	578
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	227	—	1,4019	0,867	—	390	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	263	—	1,4066	0,891	—	478	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	311	—	1,4104	0,906	—	579	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiOSiC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	152	—	1,4000	0,798	—	238	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	212	—	1,4075	0,850	—	328	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]_2\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	259	—	1,4121	0,880	—	417	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	301	Ниже—120	1,4150	0,901	—	504	—	—	—	332
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]_4\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	364	Ниже—120	1,4210	—	—	—	—	—	—	332
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	233	—	1,4338	0,8449	2,32	292	75,98	—	—	2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	98 (1)	—143	1,4391	0,8860	5,15	394	103,64	—	—	2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	78 (10^{-2})	—138	1,4419	0,9073	10,34	496	131,30	—	22,68	2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	105 (10^{-2})	—135	1,4438	0,9233	16,99	598	158,96	—	29,75	2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	138 (10^{-2})	—126	1,4450	0,9336	24,68	700	186,62	—	30,05	2

$(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_5Si(C_2H_5)_3$	160 (10^{-2})	—124	1,4459	0,9420	35,59	803	214,28	—	29,84	2
$(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_6Si(C_2H_5)_3$	—	—123	1,4467	0,9503	48,63	903	241,94	—	—	2
$[CH_3C_2H_5SiO]_3$	197	—2,7	1,4110	0,947	—	279	—	—	—	333
$[CH_3C_2H_5SiO]_4$	245	—37—43	1,4164	0,955	—	369	—	—	—	333
$[CH_3C_2H_5SiO]_5$	288	—122	1,4208	0,965	—	456	—	—	—	333
$[CH_3C_2H_5SiO]_6$	326	—115— —120	1,4245	0,976	—	541	—	—	—	333
$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	156 (50)	9,9	1,4308	0,9549	3,6 (25°)	321	—	—	—	229
$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	117 (10)	14	1,4308	0,9555	—	—	—	—	—4	411
$[(C_2H_5)_2SiO]_4$	127 (1)	—64	1,4326	0,9640	11/2 (25°)	424	—	—	—	229
$[(C_2H_5)_2SiO]_4$	159 (10)	—50	1,4340	0,9594	—	—	—	—	—	411
$[(C_2H_5)_2SiO]_5$	167,5 (1)	38	1,4408	0,968	—	527,5	139,5	—	—	486
$C_2H_5Si[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3]_3$	182—183 (2)	—	1,4203	0,9500	—	—	218,6	—	—	13

* В скобках указаны остаточные давления при сжатии газа до температуры кипения от 20 °С.

Таблица I.11. Основные физико-химические свойства индивидуальных метилфенилсилоксанов*

Формула соединения	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	$t_{\text{пл}}$ °C	n_D^{20}	d_4^{20}	ν при 20 °C, сСт	V , см ³ /моль при 20 °C	MR_D	E , ккал/моль	Q_i , ккал/моль	Номер ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	206	Ниже —80	1,4588 (25°)	0,8911**	1,5 (25°)	252,0	—	—	—	439
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	292	Ниже —80	1,5149 (25°)	0,971**	3,4 (25°)	295,2	—	—	—	439
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSiCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	285	—65	1,5166 (25°)	0,974**	4,9 (25°)	294,0	—	—	—	439
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOSiCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	364	—45	1,5549 (25°)	1,031**	13,0 (25°)	343,0	—	—	—	439
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	349	—51	1,5587 (25°)	1,032**	46,0 (25°)	343,1	—	—	—	439
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSiCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	418	50	1,5866 (25°)	1,076**	94,0 (25°)	381,2	—	—	—	439
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	415	50	1,5848 (25°)	1,076**	151,0 (25°)	381,2	—	—	—	439
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	466	76	1,6124 (25°)	1,112**	—	427,2	—	—	—	439
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	494	226	1,6800 (25°)	—	—	—	—	—	—	439
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	233	Ниже —80	1,4450 (25°)	0,911**	—	327,3	—	—	—	439
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	307	—75	1,4913 (25°)	0,975**	—	370,0	—	—	—	439
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{SiCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	188 (0,5)	—35	1,556 (25°)	1,07**	39 (25°)	452,0	—	—	—	508

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	263	—	1,4470	0,9094	2,55	328,3	87,42	3340	13,4	58, 59, 217, 218
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	263,3	—	1,4383	0,9234	3,28	403,7	106,06	3340	13,7	217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	289,8	—	1,4340	0,9326	4,01	478,9	124,70	3340	14,6	58, 59, 217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	321,2	—	1,4773	0,9751	7,03	446,0	125,92	4160	16,2	58, 59, 217, 218
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	323,1	—	1,4680	0,9796	7,09	519,6	144,56	4100	16,0	58, 217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	344,8	—	1,4608	0,9784	7,56	596,1	163,20	3960	16,5	58, 59, 217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	384,3	—	1,4950	1,0144	16,60	563,0	164,42	5260	18,9	58, 59, 217, 218
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4858	1,0132	15,90	636,8	183,06	—	—	217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4750	1,0025	13,54	717,7	201,70	—	—	217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	401,8	—	1,4688	0,9999	12,88	793,7	220,34	4180	21,7	58, 217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	435,0	—67	1,5068	1,0394	31,35	680,5	202,92	5800	21,7	58, 59, 217, 218
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4960	1,0331	27,78	756,5	921,56	—	—	217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4830	1,0197	21,43	839,1	240,16	—	—	217, 219
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4795	1,0179	21,34	913,4	258,86	4860	—	217
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	451,0	—	1,4720	1,0135	19,67	990,6	277,48	4520	25,1	58, 217
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_5[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4990	1,0436	—	950,4	278,70	—	—	58, 217, 219

* В скобках указаны остаточные давления, мм рт. ст., либо температуры экспериментов, отличающиеся от 20 °С.

** d_4^{25} .

Формула соединения	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	$t_{\text{пл.}}$ °C	n_D^{20}	d_4^{20}	v при 20 °C, сСт	V , см ³ /моль при 20 °C	MR_D	E , ккал/моль	Q_H , ккал/моль	Номер ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_5[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4855	1,0279	28,68	1037,0	297,34	5400	—	217
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_6[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4743	1,0210	25,17	1189,4	334,62	4370	36,4	217
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_6[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	1,4770	1,0282	36,50	1385,8	391,76	4750	48,1	217
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	225,0 (0,5)	—15	1,5785	1,0950	165,0 (25°)	499,8	166,60	11870	—	508
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	369,0 (10)	—15	1,5750	1,1052	451,1	618,4	205,12	12154	—	
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	—13	1,5732	1,1120	658,1	736,7	243,58	12320	—	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	110 (0,27)	—	1,4981	0,984	—	370,0	—	—	—	343
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	183 (0,2)	—	1,5548	—	32 (25°)	366,0	—	—	—	343
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\}_3$	182—183 (2,0)	—	1,4203	0,9500	—	860,0	218,60	—	—	13
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]\text{SiCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	47	1,5887 (47°)	1,0896 (60°)	113,9 (60°)	—	186,48	—	—	513
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3$ (цис)	156,7 (0,5)	99,5— 100	—	—	—	409	—	—	—	513
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3$ (транс)	190 (1,5)	39,5— 45	1,5397	1,1062	—	409	—	—	—	511
$[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$ 2,4,6,8-тетраметил-2',4',6',8'-тетрафенилцикло- тетрасилоксан	—	64,5	—	—	—	—	—	—	—	475, 530

$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$ 2,4,6,8'-тетраметил-2',4',6',8-тетрафенилцикло- тетрасилоксан	—	55—57	—	—	—	—	—	—	—	475, 530
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$ 2,4,6,8'-тетраметил-2',4',6,8,-тетрафенилцикло- тетрасилоксан	—	99— 100	—	—	—	—	—	—	—	475, 530
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$ 2,4',6,8'-тетраметил-2',4,6',8-тетрафенилцикло- тетрасилоксан	—	74	—	—	—	—	—	—	—	475, 530
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	111—113 (7)	—	1,4490	1,0163	6,16	359	94,36	4828	—	20
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	251,5	—	1,4430	1,0065	6,66	359	94,36	4200	25,15	217
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	134 (0,5)	—	1,4905	1,0639	16,23	395,5	114,68	6250	32,33	217
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	167—168 (7)	—	1,4881	1,0602	16,47	—	113,94	5730	—	20
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	188 (1—2)	—	1,5087	1,0821	40,03	514,7	152,78	7770	—	217
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	182 (2)	—	1,5170	1,0916	46,23	—	190,24	—	38,70	20
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	387	—	1,5150	1,0911	50,48	635,8	191,28	8350	—	217
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	166—170 (8)	—	1,4480	1,0628	21,08	396,0	113,94	7709	—	20
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$ (<i>цис</i>)	—	72	—	—	—	—	—	—	—	23
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$ (<i>транс</i>)	—	26	—	—	—	—	—	—	—	23
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$	295 (1)	190	—	—	—	—	—	—	—	418, 591
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$	335 (1)	201— 188	—	—	—	—	—	—	—	484

Таблица 1.12. Основные физико-химические свойства индивидуальных олигоорганосилоксанов, содержащих хлор в органическом радикале и цепи*

Формула соединения	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	$t_{\text{пл}}$ °C	n_D^{20}	d_4^{20}	ν при 20 °C, сСт	V , см ³ /моль	MR_D	E , ккал/моль	Номер ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	151,6— 151,8	—	1,4106	0,9105	—	—	—	—	335, 505, 581
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	184	—	1,4298	1,019	—	—	58,59	—	12
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	196	—	1,4370	1,045	—	—	58,59	—	12
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	160	—	1,4222	0,978	—	—	56,66	—	12
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	114 (17)	—	1,4569	1,154	—	—	63,45	—	12
$(\text{Cl}_2\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	150 (40)	—	1,4660	1,2213	—	—	—	—	335, 505
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	80—83 (1)	—	1,4621	1,155	—	—	63,45	—	12
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	110 (40); 204,5	—90	1,4363**	1,034**	3,54 (0°)	—	—	—	335, 581
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	142 (40)	—79	1,4283**	1,020**	4,55 (0°)	—	74,24	—	335, 581
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	168 (40)	—94	1,4231**	1,008**	5,61 (0°)	—	95,88	—	335, 581
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	190 (40)	—85	1,4200**	1,002**	6,8 (0°)	—	114,52	—	335, 581
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	223 (40)	—77	1,4173**	1,996**	—	—	133,3	—	335, 581
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	102 (225)	—85	1,4058**	0,918**	2,46 (0°)	—	72,48	—	335, 581
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	162 (225)	—77	1,4212**	1,006**	6,02 (0°)	—	95,88	—	335, 581
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	210 (225)	—85	1,4311**	1,063**	9,83	—	119,30	—	335

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	251 (225)	—77	1,4375**	1,100	21,17	—	142,80	—	335
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	176 (40)	—	1,4465**	1,112**	2,75(56°)	—	82,07	—	335
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	167 (5)	—	1,4520**	1,157**	4,97(56°)	—	105,57	—	335
$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$	210 (5)	—	1,4553**	1,182**	8,00(56°)	—	129,01	—	335
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	96—98(2)	—	1,4458	1,104	—	—	82,15	—	12
$(\text{Cl}_2\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	124 (2)	—	1,4560	1,174	—	—	87,00	—	12
$(\text{Cl}_2\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	125 (1)	—	1,4428	1,125	—	—	105,69	—	12
$(\text{Cl}_2\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	150 (1)	—	1,4688	1,241	—	—	91,85	—	12
$(\text{Cl}_2\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$	180 (1)	—	1,4690	1,251	—	—	115,4	—	19
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—42	1,5280	1,1849	368,0	—	—	8933	107
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—15	1,5435	1,2980	595,9	—	—	21357	107
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—43	1,5200	1,0989	104,4	—	—	7507	107
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—41	1,5240	1,1295	177,6	—	—	8013	107
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—36	1,5270	1,1613	276,5	—	—	9181	107
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3[\text{CH}_3\text{C}_6\text{HCl}_4\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—30	1,5330	1,1982	470,1	—	—	9443	107
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—42	1,5230	1,1270	136,0	—	—	7953	110
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—42	1,5260	1,1449	223,0	—	—	8280	110
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—41	1,5340	1,1849	401,0	—	—	8653	110

* В скобках указаны остаточные давления, мм рт. ст., либо температуры экспериментов, отличающиеся от 20 °С.

** n_D^{25} .

*** d_4^{25} .

Формула соединения	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	$t_{\text{пл}}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	v при 20 °C, сСт	V , см ³ /моль	$M_R D$	E , ккал/моль	Номер ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—21	1,5320	1,1882	1246	—	—	10984	110
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—18	1,5350	1,2622	11570	—	—	15575	110
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—10	1,5440	1,2940	46015	—	—	20557	110
$[\text{CH}_3\text{CHClSi}(\text{OCH}_3)_2]_2\text{O}$	105 (2)	—	1,4284	1,176	—	—	—	—	550
$[\text{CH}_3\text{CHClSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	132—133 (5)	—	1,4243	1,089	—	—	—	—	550
$[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2]_2\text{O}$	133 (3)	—	1,4333	1,189	—	—	—	—	550
$[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_2\text{O}$	134—135 (1)	—	1,4280	1,091	—	—	—	—	550
$[\text{ClCH}_2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]_2\text{O}$	163—164 (14)	—	1,5475	1,1550	—	—	98,25	—	212
$[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]_2\text{O}$	214 (1)	—	1,5350	1,030	—	—	116,90	—	212
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[\text{CH}_3\text{ClSiO}]$	47—50(5)	—	1,4050	1,0265	—	—	55,65	—	8
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4[\text{CH}_3\text{ClSiO}]$	129—132 (1)	—	1,4083	1,0410	—	—	93,04	—	8
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiO}]$	150 (18)	—	1,4557	1,0882	10,49	—	98,50	5873	20
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{SiO}]$	182 (4)	—	1,4989	1,1756	41,88	—	122,56	10384	20

Линейные олигодиметилсилоксаны обладают наименьшим температурным коэффициентом вязкости (ТКВ); в интервале температур от 0 до 50 °С его значение не выходит из пределов 0,57—0,65 [393, 432, 483, 485, 600].

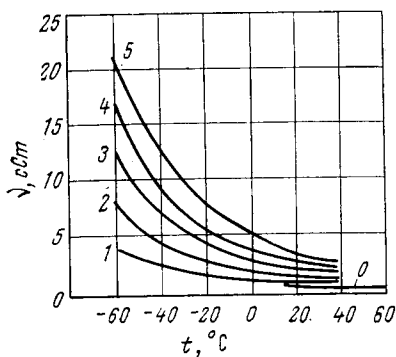


Рис. I-9. Зависимость вязкости η олигодиметилсилоксанов типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ от температуры при $m=0,1, 2, 3, 4, 5$.

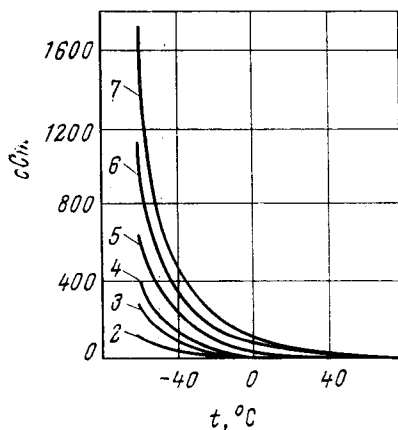


Рис. I-10. Зависимость кинематической вязкости олигодиэтилсилоксанов типа $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ от температуры. Цифры у кривых — значения n .

Введение в цепь линейного олигодиметилсилоксана трифункциональных силоксизвеньев $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ приводит к некоторому увеличению ТКВ [221, 607].

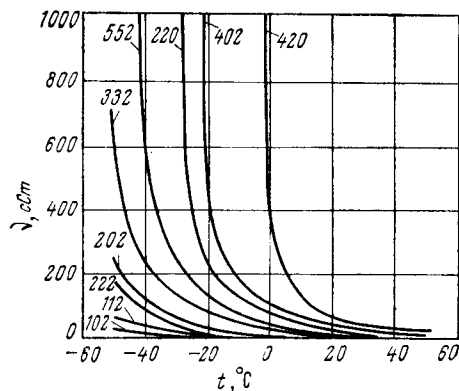


Рис. I-11. Зависимость вязкости η олигометилфенилсилоксанов типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m[\text{OSiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ от температуры. Трехзначные обозначения у кривых расшифровываются следующим образом: первая цифра — число метилфенилсилоксизвеньев (n); вторая — число диметилсилоксизвеньев (m); третья — число концевых триметилсилоксизвеньев.

Олигодиметилсилоксаны имеют большую вязкость и ТКВ, чем олигодиметилсилоксаны того же молекулярного веса [2, 266], с ростом цепи олигомера вязкость диэтилсилоксанов увеличи-

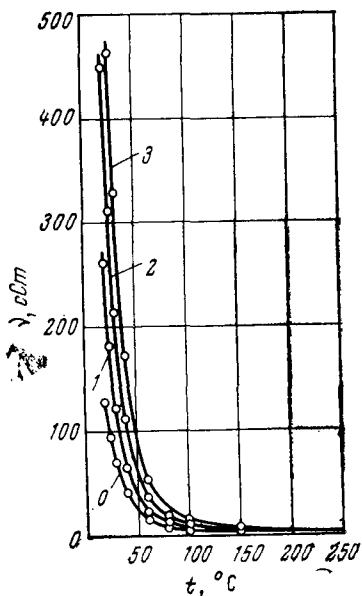
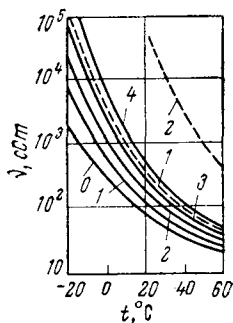


Рис. I-12. Зависимость вязкости η олигометилфенилсилоксанов типа $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ от температуры. (Цифры у кривых соответствуют значениям n .)

вается быстрее (см. рис. I-9, I-10 и I-14). Для линейных диэтилсилоксанов в интервале температур от 0 до 60 °C ТКВ равен 0,65—0,70, а для разветвленных составляет 0,85—0,90.

Рис. I-13. Зависимость вязкости η олигометилхлорфенилсилоксанов от температуры и числа атомов хлора в фенильном радикале (этому числу соответствуют цифры у кривых):

— — — для $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{Cl}_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
 — — — для $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_3[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{Cl}_n \times \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$.



Вязкостные свойства метилфенильных олигомеров зависят от числа метилфенил- и диметилсилоксизвеньев в молекуле [217, 224, 304]. Увеличение числа метилфенилсилоксизвеньев в молекуле резко повышает вязкость, ТКВ и энергию активации вязкого течения, тогда как изменение числа диметилсилоксизвеньев оказывает меньшее влияние (см. рис. I-11). Значения ТКВ линейных метилфенильных олигомеров типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

(где $n = 1-4$) в интервале температур от 0 до 50 °С не превышают пределов от 0,58 до 0,85.

Замена метильного радикала на фенильный в концевых группах метилфенилсилоксанов приводит к возрастанию вязкости и ТКВ (см. рис. I-12, I-15).

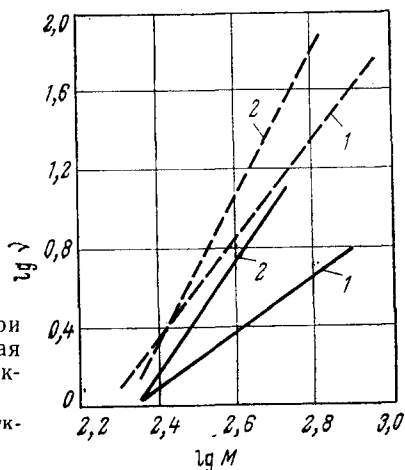


Рис. I-14. Зависимость вязкости η при 20 °С олигодиметилсилоксанов (сплошная линия) и олигодиэтилсилоксанов (пунктир) от молекулярного веса M :

1 — линейная структура; 2 — циклическая структура.

Введение атомов галоидов в органические радикалы, образующие цепь олигомера, приводит к повышению вязкости и ТКВ, причем изменение этих свойств зависит как от общего содержания

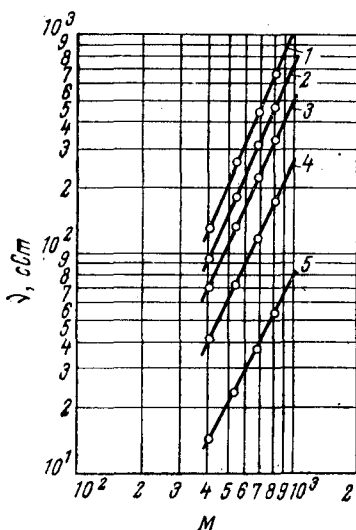


Рис. I-15. Зависимость вязкости η от молекулярного веса M олигомеров типа $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{OSiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ при температуре: 1 — 20 °С; 2 — 25 °С; 3 — 30 °С; 4 — 40 °С; 5 — 60 °С.

атомов галоида в молекуле олигомера, так и от его содержания в радикалах и их природы [38, 107, 110, 202, 203] (см. рис. I-13, табл. I.10 и I.13).

При определенном соотношении метильных радикалов и радикалов, содержащих гетероатомы (хлорфенильные, дихлорфенильные, γ -трифторпропильные, тиенильные и др.), расположенные как в середине, так и на концах цепи молекулы, можно получить олигомеры с низкой вязкостью, мало зависящей от температуры [38, 110, 203].

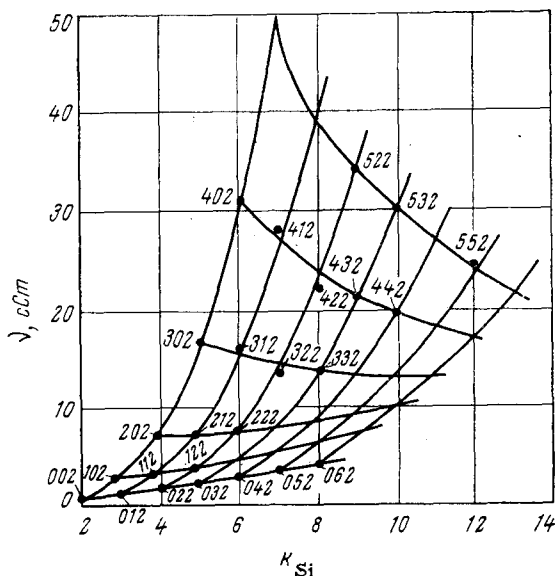


Рис. I-16. Зависимость вязкости η при 20 °С от числа атомов кремния в молекуле олигометилфенилсилоксанов типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m[\text{OSiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Трехзначные обозначения у точек расшифровываются следующим образом: первая цифра — число метилфенилсилоксизвеньев (n); вторая — число диметилсилоксизвеньев (m); третья — число триметилсилоксизвеньев.

Вязкость всех олигоорганосилоксанов циклической структуры значительно выше, чем у линейных олигомеров (см. рис. I-14).

Зависимость динамической вязкости от температуры для олигоорганосилоксанов подчиняется уравнению Аррениуса [217, 536].

$$\mu = \mu_{\infty} e^{E/RT} \quad (I,27)$$

где μ — динамическая вязкость, сПз; μ_{∞} — константа; E — энергия активации вязкого течения, кал/моль; $R = 1,987$ кал/(моль · К) — газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Таблица 1.13. Основные физико-химические свойства индивидуальных олигоорганосилоксанов, содержащих фтор и серу в органическом радикале*

Формула соединения	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	t_3 , °C	n_D^{20}	d_D^{20}	MR_D	Номер ссылки
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	99 (20)	—	1,3840	1,0598	83,91	79, 80
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$	102 (20)	—	1,3697	1,1685	74,62	79, 80
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	124 (20)	—	1,3780	1,1391	93,26	79, 80
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	98,5 (1)	—	1,3830	1,1131	111,9	79, 80
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$	105,5 (1)	—	1,3738	1,2086	102,6	79, 80
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	118 (0,9)	—	1,3800	1,1752	121,3	79, 80
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$	126,5 (0,2)	—	1,3773	1,2327	130,6	79, 80
$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ [(\text{CH}_3)\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	105—107 (3)	—	1,3820	1,1058	98,28	22
$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ [(\text{CH}_3)\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	120—130 (3)	—	1,3789	1,2024	124,72	22
$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	—	48	—	—	—	89
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CH}_3\text{Si}]_2\text{O}$	—	123—124,5	—	—	—	89
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_3\text{SiO}]_3$	—	184—185,5	—	—	—	89
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_3\text{SiO}]_4$	—	74—90	—	—	—	89
$[\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})\text{SiO}]_3$	141—145 (0,08)	—	1,5549**	—	—	468
$[\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})\text{SiO}]_4$	200—202 (0,13)	—	1,5599**	—	—	468
$[\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	87 (3)	—	1,4602	1,0737	73,94	250
$[\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	145 (2)	—	1,4705	1,1035	147,98	250

* В скобках указаны остаточные давления.

** n_D^{25} .

Для динамической вязкости олигодиметилсилоксанов получены следующие уравнения [485]:

линейные олигомеры

$$\lg \mu = -2,04 + \frac{380}{T} + \left(0,37 + \frac{326}{T}\right) \lg k_{Si} \quad (I, 28)$$

циклические олигомеры

$$\lg \mu = -2,13 + \frac{214}{T} - \left(0,04 - \frac{866}{T}\right) \lg k_{Si} \quad (I, 29)$$

Для расчета кинематической вязкости линейных олигодиметилсилоксанов, молекулярный вес которых не превышает 2500, применимо также соотношение [393]

$$\lg \nu = 1 + 0,0123M^{0,5} \quad (I, 30)$$

где ν — вязкость при 25 °С, сСт; M — средний молекулярный вес олигомера.

Для олигодиметилсилоксанов, молекулярный вес которых превышает 2500, получено уравнение

$$[\nu] = AM^a \quad (I, 31)$$

где $[\nu]$ — характеристическая вязкость при 25 °С, сСт; константы A и a определяют при измерении вязкости раствора олигомера в $C_6H_5CH_3$, CCl_4 и др. По данным [106, 498], $A = 2,15 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,65$ (растворитель — толуол) и $A = 3,56 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,63$ (растворитель — четыреххлористый углерод).

Для олигомеров α, ω' -диметилтетрафенилметилфенилсилоксанового ряда

$$\lg \nu' = -4,208 + 2,417 \lg M \quad (I, 32)$$

где ν' — кинематическая вязкость при 20 °С, сСт; M — молекулярный вес олигомера.

Энергию активации вязкого течения олигодиметилсилоксанов рассчитывают по уравнениям [485]:

для линейных олигомеров

$$E = 1,74 + 1,49k_{Si} \quad (I, 33)$$

для циклических олигомеров

$$E = 0,98 + 3,96k_{Si} \quad (I, 34)$$

Вязкость паров олигоорганосилоксанов можно рассчитать по уравнению (I, 6).

Данные для расчета плотности различных олигоорганосилоксанов приведены на рис. I-17, I-18, I-19, I-20 и в табл. I.10—I.14.

Низковязкие полидиметилсилоксаны обладают наименьшей плотностью; при вязкости, равной 200 сСт и выше, их плотность асимптотически приближается к 0,9780. Присутствие в смеси

Таблица I.14. Основные свойства органофениленсилоксанов
[189, 190, 191]*

Ориентировочная формула олигомера	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C	t_g , °C	ν при 100 °C, сСт
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$	200 (752)	93—94	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$	160 (1)	59	—
$[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$	—	196—197	—
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$	—	218—220	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{C}_6\text{H}_4$	—	—12,0	25,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \quad \\ [\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-]_2\text{O} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	—	18,0	92,5

* В скобках указаны остаточные давления.

соединений разветвленной структуры несколько уменьшает плотность [221].

Введение в молекулу олигомера фенильных радикалов, а также атомов хлора, фтора, серы и др. повышает плотность олигомера [107, 110, 202, 203, 241].

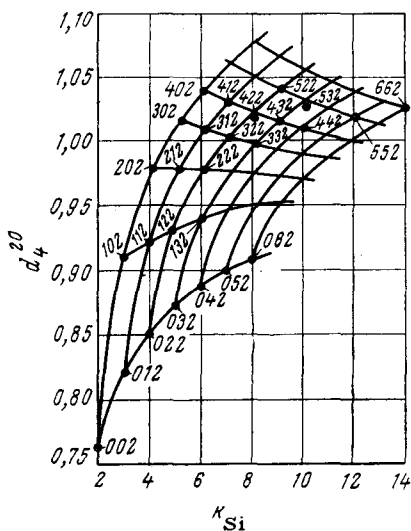


Рис. I-17. Зависимость плотности олигометилфенилсилоксанов типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m[\text{OSiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ от числа атомов кремния k_{Si} . Трехзначные обозначения у точек расшифровываются следующим образом: первая цифра — число метилфенилсилоксизвеньев (n); вторая — число диметилсилоксизвеньев (m); третья — число концевых триметилсилоксизвеньев.

Зависимость плотности от температуры подчиняется уравнениям:

для олигодиметилметилфенилсилоксанов линейной структуры типа



$$d_4^t = d_4^{20} - 0,00085 (t - 20) \quad (I, 35)$$

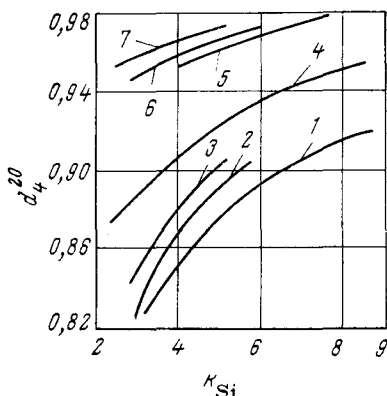
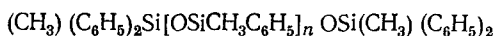


Рис. I-18. Зависимость плотности олигоорганосилоксанов от числа атомов кремния n_{Si} :

1 — олигодиметилсилоксаны $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$; 2 — олигометилэтилсилоксаны $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_n \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$; 3 — олигометилэтилсилоксаны $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_n \text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$; 4 — олигодидетилсилоксаны $(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 5 — олигодиметилциклосилоксаны $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$; 6 — олигометилэтилциклосилоксаны $[(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO})_n$; 7 — олигодидетилциклосилоксаны $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$.

для олигометилфенилсилоксанов типа



$$d_4^t = d_4^{20} - 0,00071 (t - 20) \quad (I, 36)$$

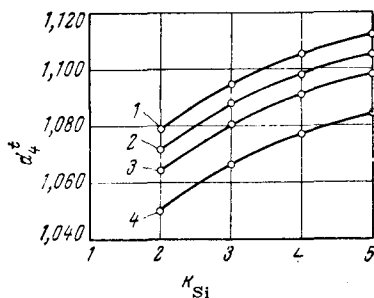


Рис. I-19. Зависимость плотности олигометилфенилсилоксанов типа $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n \text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ от числа атомов кремния n_{Si} при температуре:

1 — 20 °C; 2 — 30 °C; 3 — 40 °C; 4 — 60 °C.

Плотность паров олигоорганосилоксанов рассчитывают по уравнению (I, 2).

Коэффициент преломления n_D^t , плотность d_4^t и молекулярная рефракция MR_D связаны следующим уравнением:

$$MR_D = \frac{(n_D^t)^2 - 1}{(n_D^t)^2 + 2} \cdot \frac{M}{d_4^t} \quad (I, 37)$$

Теоретическое значение молекулярной рефракции для кремнийорганических соединений рекомендуют рассчитывать через рефракции связей [148, 563, 599].

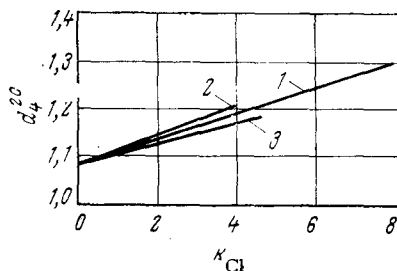


Рис. I-20. Зависимость плотности от числа атомов хлора в молекуле олигометилхлорфенилсилоксана:

- 1 — типа $(CH_3)_3Si[OSiCH_3C_6H_5]_{4-m}Cl_n[OSi(CH_3)_3]$ и $(CH_3)_3Si[OSiCH_3C_6H_5]_{4-m}[OSiCH_3C_6H_5Cl_2]_mOSi(CH_3)_3$;
 2 — типа $(CH_3)_3Si[OSiCH_3C_6H_5]_3[OSiCH_3C_6H_5]_nCl_n[OSi(CH_3)_3]$;
 3 — типа $(CH_3)_3Si[OSiCH_3C_6H_5]_{4-m}[OSiCH_3C_6H_5Cl]_mOSi(CH_3)_3$.

Значения коэффициентов преломления некоторых органосилоксанов приведены на рис. I-21 — I-24 и в табл. I.10 — I.14.

Показатели преломления возрастают при замене метильного радикала у атома кремния другими в следующей последовательности: C_2H_5 , C_6H_5 , $C_6H_5Cl_2$, C_6H_4Cl . Введение γ -трифторпропильного радикала несколько уменьшает коэффициент преломления.

Для расчета коэффициента преломления при разных температурах получены уравнения:

для олигодиметилсилоксанов и олигодиметилметилфенилсилоксанов с триметилсилоксизвеньями на концах

$$n_D^t = n_D^{20} - 0,00040(t - 20) \quad (I, 38)$$

для метилфенильных олигомеров с метилдифенилсилоксизвеньями

$$n_D^t = n_D^{20} - 0,00037(t - 20) \quad (I, 39)$$

Мольный объем, определяемый уравнением

$$V_M^t = \frac{M}{d_4^{20}} \quad (I, 40)$$

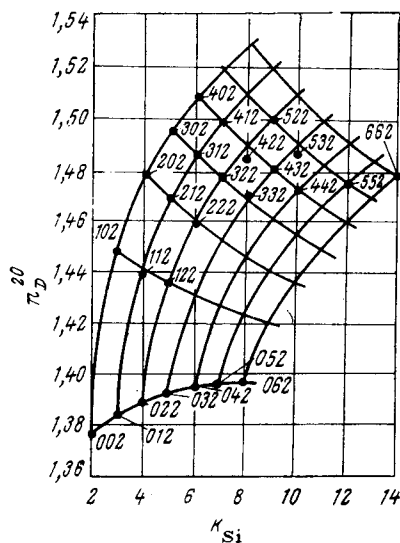


Рис. 1-21. Коэффициент преломления олигометилфенилсилоксанов типа $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_m[OSiCH_3C_6H_5]_nOSi(CH_3)_3$. Цифры у точек означают: первая — число метилфенилсилоксизвеньев (n); вторая — число диметилсилоксизвеньев (m); третья — число концевых триметилсилоксизвеньев.

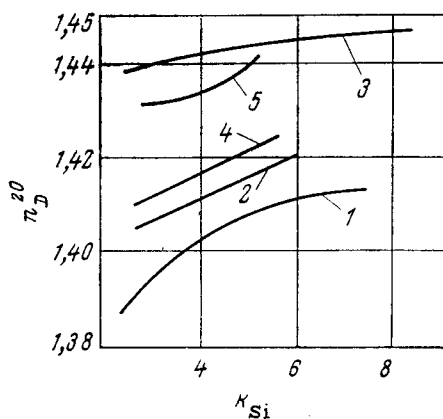


Рис. 1-22. Зависимость коэффициента преломления от числа атомов кремния k_{Si} в молекуле низкомолекулярного олигодиэтил- и олигометилэтилсилоксанов:

- 1 — типа $(CH_3)_3Si[OSiCH_3C_2H_5]_nOSi(CH_3)_3$; 2 — типа $(CH_3)_2(C_2H_5)Si[OSiCH_3]_n$;
 3 — типа $(C_2H_5)_3Si[OSi(C_2H_5)_2]_nOSi(C_2H_5)_3$; 4 — типа $[CH_3C_2H_5SiO]_n$;
 5 — типа $[C_2H_5)_2SiO]_n$.

аддитивен групповым и атомным объемам [485], и его можно рассчитать по следующим уравнениям:

для линейных олигодиметилсилоксанов

$$V_M^{20} = 75,5 (k_{Si} - 1) + 137,3 \quad (I, 41)$$

для разветвленных олигодиметилсилоксанов

$$V_M^{20} = 75,5 (k_{Si} - 1) + 139 \quad (I, 42)$$

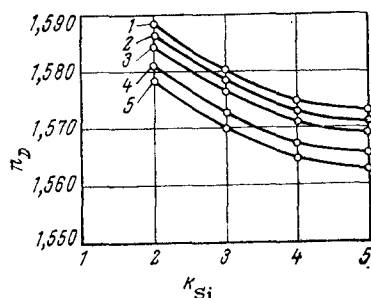


Рис. I-23. Зависимость коэффициента преломления низкомолекулярных олигометилфенилсилоксанов типа $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ от числа атомов кремния k_{Si} при температуре:

1 — 20 °C; 2 — 25 °C; 3 — 30 °C; 4 — 40 °C; 5 — 47 °C.

для циклосилоксанов

$$V_M^{20} = 75,5 k_{Si} + V_K \quad (I, 43)$$

(свободный член V_K определяют по графику, приведенному на рис. I-25)

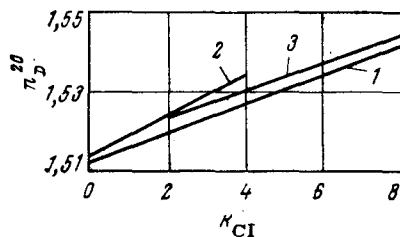
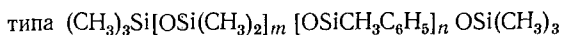


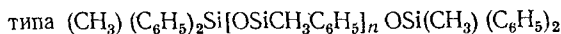
Рис. I-24. Зависимость коэффициента преломления олигометилхлорфенилсилоксанов от числа атомов кремния в молекуле:

- 1 — типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;
 2 — типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_3[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_{4-m}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;
 3 — типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_{4-m}[\text{OSiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$.

для метилфенилсилоксанов:

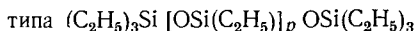


$$V_M^{20} = 75,8m + 117,3n + 210 \quad (\text{I}, 44)$$

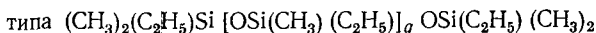


$$V_M^{20} = 118,5n + 381,3 \quad (\text{I}, 45)$$

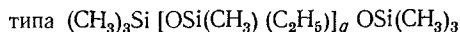
для этилсилоксанов:



$$V_M^{20} = 102p + 291,8 \quad (\text{I}, 46)$$



$$V_M^{20} = 88,3q + 239,3 \quad (\text{I}, 47)$$



$$V_M^{20} = 88,3q + 213 \quad (\text{I}, 48)$$

График изменения мольного объема олигоорганосилоксанов различных типов в зависимости от числа атомов кремния в моле-

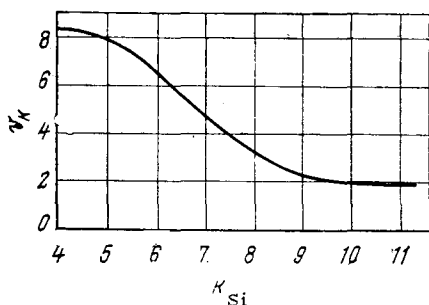


Рис. I-25. Зависимость величины свободного члена уравнения (I.43) от числа атомов кремния k_{Si} в молекуле циклосилоксана.

куле позволяет идентифицировать новые соединения и предсказывать их свойства (рис I-26).

Термостойкость олигодиметилсилоксанов в условиях, характеризующихся отсутствием доступа воздуха, ограничена температурами 200—250 °C [18, 226, 389]. Наиболее легко окисляются концевые триметилсилоксигруппы [535].

Замена метильных радикалов на большие алкильные радикалы приводит к снижению термоокислительной стабильности со 180—200 °C для диметильных олигомеров до 120 °C для олигомеров с бутильными радикалами [6, 436, 464].

Термостойкость олигодиетилсилоксанов ограничивается 190—200 °C [2, 179], а термоокислительная стабильность — 125 °C [51].

Олигометилфенилсилоксаны линейной структуры стабильны к термоокислению до 250 °C [535], а пространственной структуры — до 350—400 °C [215, 439]. Замена концевых триметилсилоксигрупп на трифенил- или метилдифенилсилоксигруппы повышает

термоокислительную стойкость олигомера примерно на 50 °С [223].

Термостойкость смешанных олигодиметилметилфенилсилоксанов зависит от соотношения числа метильных и фенильных радикалов в молекуле [222].

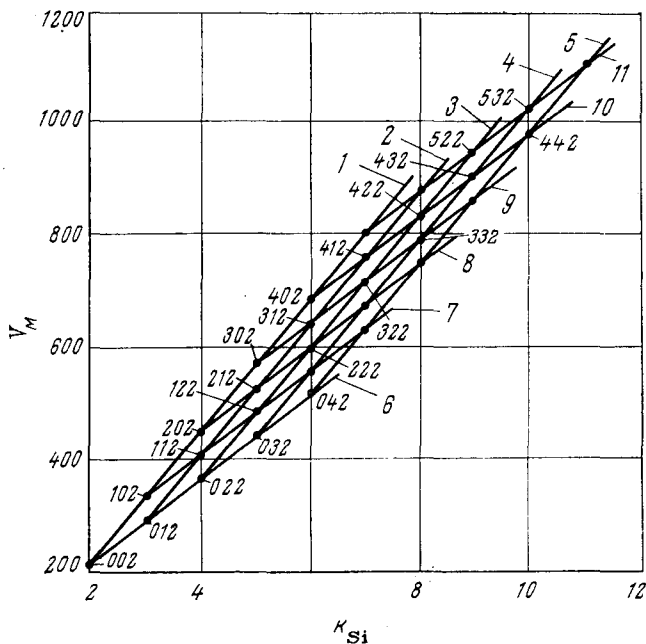


Рис. 1-26. Зависимость молярного объема олигометилфенилсилоксанов от числа атомов кремния. Трехзначные обозначения у точек расшифровываются следующим образом: первая цифра — число метилфенилсилоксизвеньев (n); вторая — число диметилсилоксизвеньев (m); третья — число триметилсилоксизвеньев:

для линий 1—5 $m = \text{const}$; $n = \text{var}$; для линий 6—11 $n = \text{const}$; $m = \text{var}$.

Олигометилхлорфенилсилоксаны, содержащие моно- и дихлорфенильные радикалы, стойки к термоокислению до 250 °С, а олигомеры, содержащие три- и тетрахлорфенильные радикалы, нестабильны при 200 °С [107, 110]. Фторорганосилоксаны, содержащие γ -трифторпропильные радикалы, устойчивы к термоокислению до 300 °С [202, 203, 400, 402, 470].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Самостоятельное значение имеют в основном кремнийорганические полимерные продукты (силиконы); их получают из соответствующих кремнийорганических мономеров или из низкомолекулярных олигомеров. Промышленность выпускает различ-

ные жидкости, смолы, лаки, эмульсии, вазелины, смазки, пластмассы, каучуки, клеи и др. материалы, завоевавшие обширные области применения в электротехнике, радиотехнике, судостроении, самолетостроении, приборостроении и машиностроении, строительстве, медицине, ракетостроении, пищевой, текстильной и многих других отраслях промышленности [52, 62, 246, 252, 456, 457, 521, 595, 617].

Номенклатура выпускаемых в СССР кремнийорганических продуктов систематизирована в ряде статей, обзоров и справочных материалов [17, 152, 173, 253, 257, 258, 261—266, 271, 272].

Широкому распространению силиконов в различных отраслях промышленности способствует наличие у них комплекса следующих ценных свойств: работоспособности в диапазоне температур от -130 до 350 °C и выше; малой зависимости основных свойств от изменения температуры; инертности по отношению к соответствующим материалам, а также физиологической инертности, гидрофобности и др. [17, 32, 135, 173, 204, 221, 630].

Как правило, введение весьма небольших количеств соответствующих силиконов в другие материалы позволяет существенно улучшить свойства этих материалов. Поэтому, несмотря на относительно высокую стоимость силиконов, их практическое применение выгодно не только с технической, но и с экономической точки зрения. Увеличение масштабов производства силиконов позволит снизить на них цены.

В настоящее время 85—90 % кремнийорганических продуктов потребляют электропромышленность, машино- и приборостроение. В ближайшие годы наибольшее развитие должно получить производство различных композиций, эмульсий, эластомеров, особенно холодной вулканизации.

Полиметилсилоксановые жидкости (ПМС) различных марок применяют в качестве охлаждающих, демпфирующих, амортизаторных, разделительных жидкостей, приборных масел и смазок, добавок к полирующим составам, лакам и краскам, антипенных присадок к минеральным маслам и пеногасителей.

Добавка полиметилсилоксанового пеногасителя в количестве от $3 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ % при добыче и переработке нефти позволяет повысить производительность оборудования и качество продукции. В процессах формования резинотехнических изделий применяют разделительные смазки, облегчающие извлечение изделий из форм и улучшающие качество и внешний вид изделий. Особенно проявляется преимущество силиконовых смазок перед минеральными маслами при температурах 230 °C и выше.

Полиэтилсилоксановые жидкости (ПЭС) отличаются хорошей совместимостью с минеральными маслами; они являются основой масел и смазок марки ОКБ-122. Их применяют также в качестве амортизаторных, демпфирующих, охлаждающих жидкостей, а также жидкостей для вакуумных и диффузионных насосов при давлении до $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Некоторые ПМС и ПЭС обладают высокими диэлектрическими характеристиками, мало зависящими от температуры; их используют для пропитки конденсаторов, работающих при повышенных температурах, и для заполнения приборов.

Широкое применение в строительстве для гидрофобизации получили этил- и метилсиликонаты натрия (жидкости ГКЖ-10 и ГКЖ-11), а также этилгидридсилоксановая жидкость ГКЖ-94. Эти жидкости применяют также для отделки тканей с целью придания им гидрофобности, лучшего внешнего вида, несминаемости.

Полиметилфенилсилоксановые жидкости (ПФМС) обладают повышенной термостабильностью, низким давлением паров, малой испаряемостью, высокой температурой вспышки и могут эксплуатироваться при температурах от -60 до 250°C и даже выше. Они являются основой высоко- и низкотемпературных смазок и масел, рабочих жидкостей вакуумных насосов, обеспечивающих остаточное давление до $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. (ПФМС-2/5 Л), применяются в газо-жидкостной хроматографии.

Хлорсилоксановые, а также фторсилоксановые жидкости обладают лучшими смазывающими свойствами и позволяют получать положительный эффект в весьма тяжелых условиях эксплуатации.

На основе кремнийорганических жидкостей, загущенных мелкодисперсной двуокисью кремния, получают вазелины, используемые для защиты полупроводниковых приборов, высоковольтных изоляторов, электронных и радиотехнических приборов. Они достаточно хорошо работают при температурах от -65 до 200°C [118, 232, 620].

На основе кремнийорганических смол и лаков изготавливают различные виды электроизоляции (стеклоленты, миканиты, стеклотекстолит и др.), позволяющие эксплуатировать электрооборудование в условиях повышенной влажности и при температурах до 180°C . Некоторые кремнийорганические лаки могут образовывать теплостойкие покрытия, выдерживающие нагревание до 500°C [253, 642].

Весьма перспективная область применения кремнийорганических продуктов — эластомеры: резины, каучуки, различные композиции. Особое внимание уделяется каучукам холодной вулканизации.

Силиконовые эластомеры могут эксплуатироваться при температурах от -90 до 300°C . Их используют для изготовления самых различных деталей, в качестве герметизирующих составов, для покрытия конвейерных лент и т. п. [147, 253, 271, 625, 640, 644].

В настоящее время кремнийорганические продукты начинают широко применяться для улучшения потребительских свойств различных товаров широкого потребления: кремов, лаков, полировальных составов, гидрофобизаторов.

РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди процессов переработки мономеров и олигоорганосилоксанов первое место принадлежит перегонке и ректификации. Широкое использование указанных процессов для получения различных кремнийорганических продуктов обусловлено тем, что с помощью однотипных технологических приемов и оборудования можно решать широкий круг практических задач, обеспечивая высокую степень чистоты продуктов и большие производственные мощности отдельных агрегатов.

При разделении олигоорганосилоксанов, имеющих высокие температуры кипения (выше 150 °С при остаточном давлении 1 мм рт. ст.) и молекулярные веса свыше 400, применяют молекулярную дистилляцию [75, 76].

Абсорбция как процесс разделения сложных смесей нашла применение при утилизации абгазов в производстве метил- и этилхлорсиланов [67, 371].

Для выделения отдельных фракций олигоорганосилоксанов и кристаллических мономеров используют экстракцию различными растворителями [17].

Некоторое распространение, главным образом в лабораторных масштабах, получили процессы зонной плавки [169] и препаративной хроматографии [196].

Вследствие большого числа уравнений и объема вычислительной работы точный расчет процессов разделения возможен лишь с применением электронных вычислительных машин (ЭВМ). Развитию машинных методов расчета посвящена обширная литература [3, 188, 206, 235, 441, 476, 477, 514, 518, 523 и др.].

Вместе с тем для практических целей имеют значение также приближенные методы расчетов, которые позволяют достаточно быстро и с приемлемой точностью достичь поставленной цели с помощью вычислительных средств, доступных любому инженеру.

ПЕРЕГОНКА

Перегонка бинарных и многокомпонентных смесей используется для разделения смеси на несколько фракций, отличающихся содержанием исходных компонентов, для отделения высококипящих компонентов от остальных и т. п.

Однократная перегонка

На основе материального баланса перегонки можно записать следующие соотношения [26, 211]:

$$x_{iF} = ey_i + (1 - e)x_i \quad (\text{II}, 1)$$

$$x_i = \frac{x_{iF}}{1 + e(K_i - 1)} \quad (\text{II}, 2)$$

$$y_i = K_i x_i = \frac{K_i x_{iF}}{1 + e(K_i - 1)} \quad (\text{II}, 3)$$

$$\sum_{(i)} \frac{x_{iF}}{1 + e(K_i - 1)} = 1 \quad (\text{II}, 4)$$

где x_i , y_i — составы жидкости и паров после однократной перегонки; x_{iF} — состав исходной смеси; $e = D/F$ — мольная доля отгона; K_i — константа равновесия i -того компонента.

Для расчета составов фаз однократной перегонки необходимо знать долю отгона e , расчет которой выполняют по уравнению (II, 4) методом последовательных приближений. При малых долях отгона предпочтительно пользоваться следующим уравнением, аналогичным уравнению (II, 4):

$$\sum_{(i)} \frac{x_{iF}}{e + \frac{1-e}{K_i}} = 1 \quad (\text{II}, 5)$$

Константы равновесия рассчитывают при температуре t_F и давлении в эвапораторе. При отсутствии специальных данных по этим константам их определяют как отношение давления паров соответствующего компонента при температуре t_F к давлению в эвапораторе.

Постепенная перегонка

Постепенная перегонка многокомпонентных смесей обеспечивает последовательное удаление отдельных компонентов, начиная с самого легколетучего. Однако при этом выкипают и более высококипящие компоненты, поэтому обычно получаемые фракции содержат различные компоненты.

Для расчета процесса используют следующее уравнение [26]:

$$x_{iW} = \frac{x_{iF}}{1 - e} \left[\frac{(1 - e)x_{\text{э}W}}{x_{\text{э}F}} \right]^{\alpha_{i\text{э}}} \quad (\text{II}, 6)$$

где e — доля отгона смеси; x_{iF} , x_{iW} — содержание i -того компонента соответственно в исходной смеси и в кубовой жидкости; $x_{\text{э}F}$, $x_{\text{э}W}$ — то же, для эталонного компонента.

Величину $x_{\text{э}W}$ определяют из уравнения

$$\frac{1}{1 - e} \sum_{(i)} x_{iF} \left[\frac{(1 - e)x_{\text{э}W}}{x_{\text{э}F}} \right]^{\alpha_{i\text{э}}} = 1 \quad (\text{II}, 7)$$

В качестве эталонного компонента может быть выбран, в частности, равномерно распределенный (индекс «р») компонент, для которого $x_{pW} = x_{pD} = x_{pF}$ и $\alpha_{i3} = \alpha_{it}$; α_{it} взят [78] при температуре границы деления смеси t_e .

В этом случае уравнение (II, 7) запишется в виде

$$\sum_{(i)} x_{iF} (1 - e)^{\alpha_{it} - 1} = 1 \quad (\text{II}, 8)$$

Из уравнения (II, 8) методом последовательных приближений можно определить температуру границы деления t_e .

Состав дистиллята перегонки рассчитывают по уравнению материального баланса [26]

$$y_{iD} = \frac{x_{iF} - (1 - e) x_{iW}}{e} \quad (\text{II}, 9)$$

Постепенная перегонка бинарных смесей. В основе расчетов процесса перегонки лежит уравнение Рейлея, которое имеет вид

$$\ln \frac{W}{W_F} = \int_{x_F}^{x_W} \frac{dx}{y - x} \quad (\text{II}, 10)$$

Для вычисления интеграла в правой части уравнения необходимо знать, какова взаимосвязь между x и y . Обычно принимают, что x и y находятся в равновесии. Если для условий перегонки соотношение равновесия можно записать в виде закона Рауля — Дальтона (α — средняя относительная летучесть)

$$\frac{y}{1 - y} = \alpha \frac{x}{1 - x} \quad (\text{II}, 11)$$

то уравнение (II, 10) можно представить [26] в виде

$$\ln \frac{W_F x_F}{W x_W} = \alpha \ln \frac{W_F (1 - x_F)}{W (1 - x_W)} \quad (\text{II}, 12)$$

Уравнение (II, 12) часто используют для определения средней относительной летучести бинарной смеси.

Средний состав отогнанного продукта можно определить из материального баланса перегонки

$$\bar{y}_D = \frac{W_F x_F - W x_W}{W_F - W} \quad (\text{II}, 13)$$

Средний состав каждой порции ΔD дистиллята D определяют по уравнению

$$y_{cp} = \frac{1}{\Delta D} \int_D^{D+\Delta D} y_D dD \quad (\text{II}, 14)$$

Аналогичным образом можно выполнить расчеты постепенной конденсации паров. Основное расчетное уравнение этого процесса [211] имеет вид

$$\ln \frac{G}{G_0} \cdot \frac{y-x}{y_0-x_0} = - \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x} \quad (\text{II}, 15)$$

где G — масса конденсата; индекс «0» обозначает начало конденсации.

Перегонка многокомпонентных смесей в присутствии инертного газа или водяного пара

Для снижения температуры перегонки или по другим технологическим соображениям применяют перегонку в потоке инертного носителя (отпаривающего агента).

Поскольку хлорсиланы легко гидролизуются, применение водяного пара для их перегонки исключается, поэтому следует пользоваться инертными газами, такими, как азот, двуокись углерода и др. Из этих наиболее дешевых инертных газов первому следует отдать предпочтение, так как его расход будет существенно меньше вследствие меньшего молекулярного веса.

Перегонка с инертным агентом, в известной мере, эквивалентна работе при пониженном давлении.

Расчет однократной перегонки в присутствии отпаривающего агента. Общее давление P системы в случае присутствия инертного агента, имеющего давление P_Z , складывается из этого давления и суммарного давления компонентов смеси p_e в паровой фазе, т. е. $P = p_Z + p_e$.

На основании закона Дальтона можно записать следующее соотношение [26]:

$$\frac{eW_F}{Z} = \frac{p_e}{p_Z} = \frac{p_e}{P - p_e} \quad (\text{II}, 16)$$

где eW_F — число отогнанных молей смеси; Z — число молей инертного агента, пошедшего на перегонку.

Перейдя к массовым единицам, получим следующее уравнение [211]:

$$G_e = \frac{M_e}{M_Z} \cdot \frac{p_e}{P - p_e} G_Z \quad (\text{II}, 17)$$

где G_e , G_Z — массы соответственно отогнанных паров смеси и отпаривающего агента; M_e , M_Z — молярные массы тех же потоков.

Уравнение равновесия для данного случая [26] запишется в виде

$$y_i = K_i x_i \quad (\text{II}, 18)$$

$$N = \left(1 + \frac{Z}{eW_F} \right) (1 - x_Z) = \frac{1 - x_Z}{1 - y_Z} = P \frac{1 - x_Z}{P - p_Z} \quad (\text{II}, 19)$$

Концентрации компонентов смеси y_i и x_i удовлетворяют условию $\sum_{(i)} y_i = \sum_{(i)} x_i = 1$, т. е. их можно рассчитывать без учета отпаривающего агента.

Из уравнения (II, 49) следует, что $N > 1$, т. е. присутствие отпаривающего агента облегчает переход компонентов в паровую фазу. Однако это же обстоятельство затрудняет последующую конденсацию отогнанных паров.

Если отпаривающий агент практически нерастворим в перегоняемой смеси, т. е. $x_Z \approx 0$, то

$$N = 1 + \frac{Z}{eW_F} = \frac{1}{1 - y_Z} = \frac{P}{P - p_Z} \quad (\text{II, 20})$$

Концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах определяют [26] из уравнений

$$y_i = \frac{x_{Fi}}{e + \frac{1 - e}{K_i N}} \quad (\text{II, 21})$$

$$x_i = \frac{x_{Fi}}{1 + e(K_i N - 1)} \quad (\text{II, 22})$$

Расчет постепенной перегонки в присутствии отпаривающего агента. Этот вид перегонки применяют при отгонке легколетучих компонентов от практически нелетучего растворителя (кубового остатка).

Для бинарных смесей зависимость между потоками отпаривающего агента и отпариваемого компонента определяется [543] уравнением

$$Z = \left(\frac{P}{Ep} - 1 \right) (W_{F1} - W) + \frac{PW_{F0}}{Ep} \ln \frac{W_{F1}}{W} \quad (\text{II, 23})$$

где W — число молей отпариваемого компонента в кубе; W_{F1} — то же, в исходной загрузке; W_{F0} — число молей нелетучего компонента в кубе (в загрузке); p — давление насыщенных паров отпариваемого компонента при температуре перегонки; E — эффективность испарения, равная отношению действительного парциального давления отпариваемого компонента к равновесному.

В первом приближении можно принять, что $E = 1$.

Расход отпаривающего агента при отгонке многокомпонентной смеси от нелетучего растворителя (кубового остатка) можно рассчитать [26] по уравнению:

$$Z = \frac{1}{K_3} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{W_{Fi}}{\alpha_{3i}} \left[1 - \left(\frac{W_3}{W_{F3}} \right)^{\alpha_{3i}} \right] + \frac{W_{F0}}{K_3} \ln \frac{W_{F3}}{W_3} - (W_F - W) \quad (\text{II, 24})$$

Периодическая ректификация применяется как для отделения низкокипящих или высококипящих примесей кремнийорганических соединений, так и для выделения широких фракций или чистых компонентов из многокомпонентных кремнийорганических смесей.

Расчет периодической ректификации существенно зависит от массы жидкости, задерживаемой в колонне (задержка колонны). Данный процесс является нестационарным вследствие непрерывного изменения масс и составов потоков. Потому расчет периодической ректификации довольно сложен даже для бинарных смесей, а для многокомпонентных смесей точное решение задачи может быть получено лишь с помощью ЭВМ [207, 235, 414, 431, 441, 477, 478, 493, 518, 523, 560].

Вместе с тем, отдельные моменты расчета периодической ректификации с достаточной для практических целей точностью могут быть реализованы на основе сравнительно простых приемов.

Периодическая ректификация бинарных смесей

Расчет колонны при полном возврате флегмы. Этот вариант применяют перед выводом колонны на рабочий режим, а также при переходе с одной фракции на другую.

Состав жидкости в кубе колонны x_{F0} после установления равновесия до отбора продукта находят из уравнения [560]

$$W_F x_F = (W_F - H) x_{F0} + H \frac{\ln [1 + x_{F0} (\alpha^N - 1)]}{\ln \alpha^N} \quad (11,25)$$

где W_F , x_F — масса и состав смеси, загруженной в куб колонны; H — задержка жидкости в колонне; α — относительная летучесть компонентов смеси; N — число теоретических тарелок колонны, включая куб и конденсатор.

Усредненный состав жидкости, находящейся в колонне, x_H определяется уравнением

$$x_H = \frac{\ln [1 + x_{F0} (\alpha^N - 1)]}{\ln \alpha^N} \quad (11,26)$$

Состав жидкости в кубе колонны x_{F0} и в дистилляте x_{D0} связан уравнением Фенске [453]

$$\frac{x_{D0}}{1 - x_{D0}} = \alpha^N \frac{x_{F0}}{1 - x_{F0}} \quad (11,27)$$

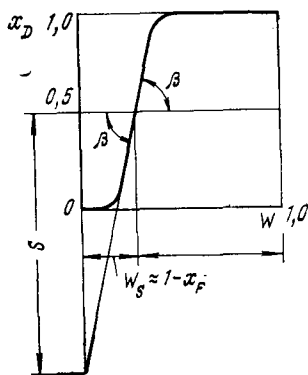
Минимальное флегмовое число и число теоретических тарелок. Для расчета этих величин, характеризующих предельные случаи разделения, были получены [415, 612] уравнения, в которых

используется понятие полюсного расстояния S . На рис. II-1 показано графическое определение величины S по кривой разгонки. Полюсное расстояние S определяется уравнением

$$S = W_S \frac{dx_D}{dW} \Big|_{x_D=0,5} \quad (\text{II}, 28)$$

где $W_S = W_{x_D=0,5} \approx 1 - x_F$ — содержание высококипящего компонента в исходной загрузке; x_F — содержание низкокипящего компонента в загрузке.

Связь между полюсным расстоянием и минимальным числом теоретических тарелок N_{\min} определяется уравнением



$$N_{\min} = \frac{\ln 8S}{\ln \alpha} \approx \frac{\ln 8(1 - x_F) \frac{dx_D}{dW} \Big|_{x_D=0,5}}{\ln \alpha} \quad (\text{II}, 29)$$

Это уравнение справедливо при небольшой задержке жидкости в колонне. Расчетное уравнение с учетом этого фактора было получено в работе [612]

$$S_{x_D=0,5} = \frac{1}{8} \cdot \frac{E_{\min}^2 - 1}{E_{\min} + \frac{H}{W_S} \cdot \frac{E_{\min}^2 - 1}{4,6 \lg E_{\min}}} \quad (\text{II}, 30)$$

($E_{\min} = \alpha^{N_{\min}}$, H и W_S выражены в долях от начальной загрузки куба). При $(H/W_S) \rightarrow 0$ и $E_{\min} \gg 1$ получим уравнение (II, 29).

Минимальное флегмовое число R_{\min} при четком разделении и небольшой задержке можно рассчитать по уравнению [415]

$$R_{\min} = \frac{2S - \alpha}{\alpha - 1} \approx \frac{2(1 - x_F) \frac{dx_D}{dW} \Big|_{x_D=0,5} - \alpha}{\alpha - 1} \quad (\text{II}, 31)$$

Более точное уравнение с учетом задержки колонны получено в работе [612]

$$R_{\min} = \frac{2S \left(1 + \frac{H}{W_S} \right) - \alpha}{\alpha - 1} \quad (\text{II}, 32)$$

Согласно работе [612], уравнение (II, 31) дает приемлемые результаты при $S > 20$; при $S < 20$ величины R_{\min} получаются заниженными.

При переходе к рабочим значениям N и R значения N_{\min} и R_{\min} , рассчитанные по уравнениям (II, 29) и (II, 31), рекомендуется удваивать.

Расчет колонны с отбором дистиллята (при рабочем флегмовом числе). Основное расчетное уравнение [613] имеет вид

$$\frac{1}{S} = \frac{8}{E} \left[1 + \frac{H}{W_S} \left(\frac{E}{4,6 \lg E} - 1 \right) \right] + \frac{1}{CR(\alpha - 1) \left(1 + 3 \frac{H}{W_S} \lg E \right)} \quad (\text{II}, 33)$$

где $E = \alpha^N$; $R = \sigma_R R_{\min}$ — флегмовое число; σ_R — коэффициент избытка флегмы по отношению к минимальной; C — коэффициент, приблизительно равный 0,5.

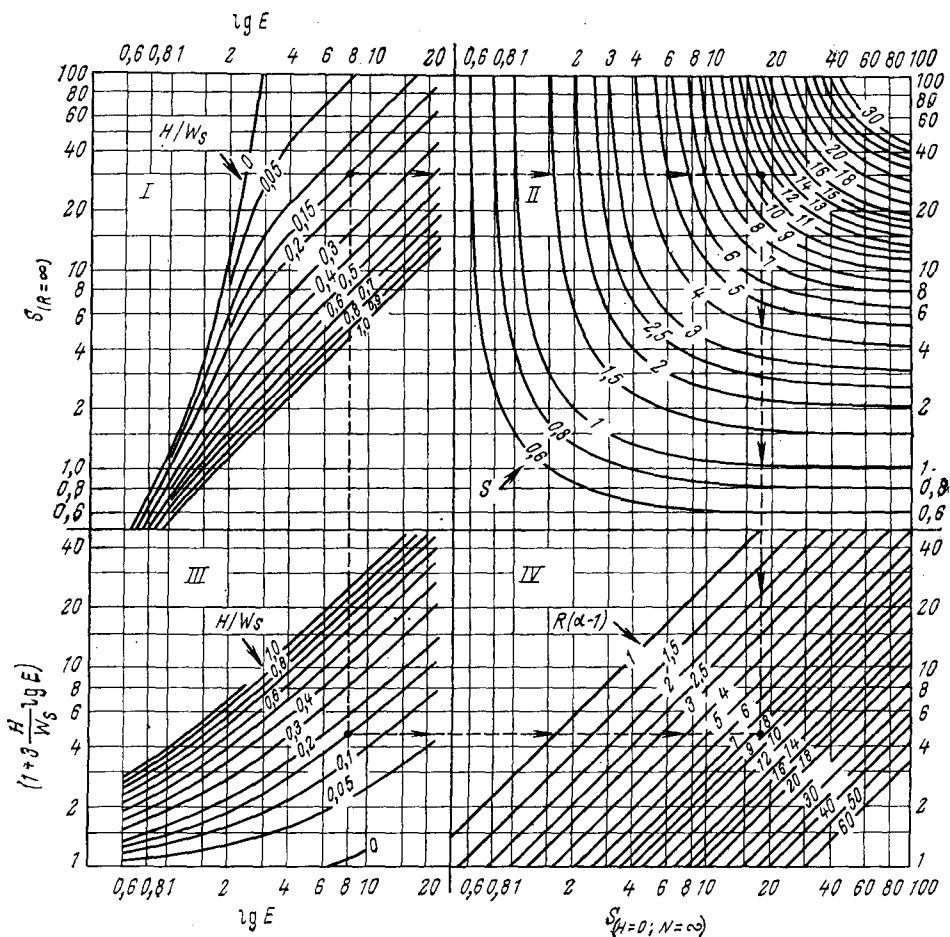


Рис. II-2. Номограмма для расчета периодической ректификации: I — IV — поля соответствующих графиков номограммы.

Между полюсным расстоянием S и массой промежуточной фракции I имеется [613] следующее соотношение:

$$S_{x_D=0,5} = W_S \frac{a_I}{I} = (1 - x_F) \frac{a_I}{I} \quad (\text{II}, 34)$$

Величину I выбирают в зависимости от начальной загрузки куба колонны.

Коэффициент a_I в уравнении зависит от четкости разделения и равен [613]

x_D	a_I
0,90—0,10	1,18
0,95—0,05	1,70
0,99—0,01	6,0

Для облегчения расчетов по уравнению (II, 33) была предложена [613] номограмма, приведенная на рис. II-2.

Периодическая ректификация многокомпонентных смесей

Как мы уже упоминали, периодическая ректификация бинарных смесей поддается приближенному расчету на основе достаточно простых уравнений; для многокомпонентных же смесей расчет может быть выполнен только с применением ЭВМ. Причем даже в этом случае на расчет составов дистиллята и куба при работе без отбора дистиллята (полный возврат флегмы) может уйти несколько часов [207]. Некоторое ускорение решения дает использование метода характеристических температур [235].

Для приближенного определения числа тарелок и флегмового числа можно пользоваться методикой, рекомендуемой для расчета колонн, работающих с отбором дистиллята. В этом случае многокомпонентную смесь разбивают на ряд последовательных бинарных пар и к каждой такой бинарной смеси применяют уравнение (II,33) или упомянутую ранее номограмму. При этом под W_S понимают сумму всех более высококипящих, чем данный, компонентов, от которых его отделяют; эту сумму выражают в долях начальной загрузки куба.

При переходе от одной бинарной пары к другой количества и составы промежуточных фракций могут изменяться, что должно сказаться на наклонах соответствующих дистилляционных кривых и величинах полюсных расстояний.

НЕПРЕРЫВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Наиболее общим методом расчета ректификационных колонн можно считать потарелочный расчет, как правило, требующий привлечения ЭВМ. Для получения более простых решений при достаточно высокой точности могут быть приняты допущения о по-

стоянстве потоков пара и жидкости по высоте всей колонны или отдельных ее участков, постоянстве относительных летучестей компонентов смеси и т. п.

Различные схемы простых ректификационных колонн приведены на рис. II-3.

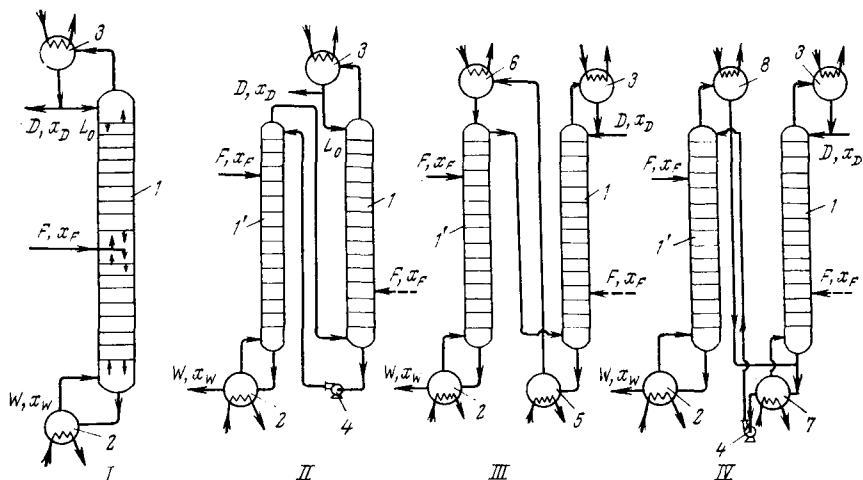


Рис. II-3. Схемы ректификационных колонн непрерывного действия:

I — простая; *II* — разрезная с перекачиванием промежуточной флегмы насосом; *III* — разрезная с транспортировкой промежуточной флегмы с помощью системы испарителя — конденсатора; *IV* — разрезная с полной промежуточной конденсацией паров. *I*, *I'* — колонны; 2 — кипятильники; 3 — конденсаторы; 4 — насосы; 5 — испаритель; 6 — промежуточный конденсатор; 7 — промежуточный кипятильник; 8 — промежуточный конденсатор; пунктиром показан вариант ввода сырья.

Ректификация бинарных смесей

Приведем метод расчета [160], учитывающий эффективность тарелки (к. п. д. Мерффи), частным случаем которого является расчет по теоретическим тарелкам [26, 39, 577].

Уравнение рабочей линии запишем в виде

$$y_{n-1} = \Phi x_n + (1 - \Phi) x_p \quad (\text{II}, 35)$$

где y_{n-1} — состав паров, покидающих $(n - 1)$ -ю тарелку колонны; x_n — состав жидкости, стекающей с n -ой тарелки; x_p — состав дистиллята или кубовой жидкости для соответствующей части колонны; $\Phi = L/G$ — внутреннее флегмовое число (для концентрационной части колонны $\Phi \leq 1$, для отгонной части — $\Phi \geq 1$).

Старые координаты (x, y) заменим новыми (X, Y) , определяемыми соотношениями

$$X = \frac{x - x_I}{x_{II} - x_I} \quad (\text{II}, 36)$$

$$Y = \frac{y - y_I}{y_{II} - y_I} \quad (\text{II}, 37)$$

Смысл сделанной замены координат ясен из рис. II-4. Координаты точек пересечения равновесной и рабочей линий:

$$x_{I,II} = - \frac{\Phi - \alpha + (\alpha - 1)(1 - \Phi)x_p}{2(\alpha - 1)\Phi} \mp \frac{\sqrt{[\Phi - \alpha + (\alpha - 1)(1 - \Phi)x_p]^2 - 4(\alpha - 1)(1 - \Phi)\Phi x_p}}{2(\alpha - 1)\Phi} \quad (II,38)$$

Эффективность тарелки при взаимодействии пара и жидкости (к. п. д. Мерфри)

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n^* - Y_{n-1}} \quad (II,39)$$

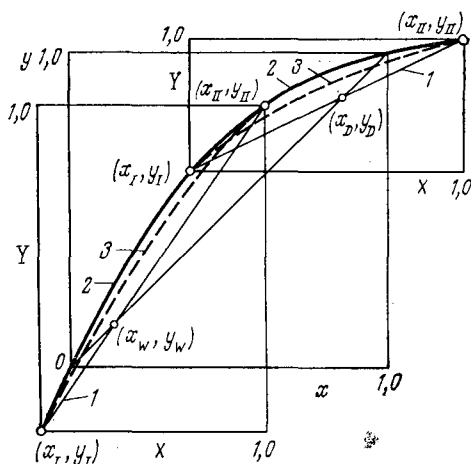


Рис. II-4. Схема расположения характерных точек и линий при преобразовании координат x, y в X, Y :
линии: 1 — рабочая; 2 — равновесная;
3 — кинетическая.

При расчете числа теоретических тарелок $E_{MV} = 1$; в общем случае $E_{MV} \neq 1$. Если число тарелок в колонне (или в рассматриваемой части колонны) равно N , то расчетное уравнение, связывающее концентрации разных сечений колонны, имеет вид

$$\frac{Y_N}{1 - Y_N} = \alpha_0^N \frac{Y_0}{1 - Y_0} \quad (II,40)$$

где $Y_N = X_{N+1}$ — приведенный состав дистиллята; $Y_0 = X_1$ — приведенный состав кубовой жидкости.

При $\Phi = 1$ и $E_{MV} = 1$ уравнение (II, 40) приводит к известному уравнению Фенске [453], а при $E_{MV} = 1$ к уравнению из работ [26, 39, 577].

Составы на соседних тарелках колонны связаны соотношением

$$\frac{X_{n+1}}{1 - X_{n+1}} = \alpha_0 \frac{X_n}{1 - X_n} \quad (\text{II}, 41)$$

Приведенную относительную летучесть α_0 в уравнениях (II, 40) и (II, 41) определяют из выражения

$$\alpha_0 = \frac{(\alpha^* - 1)(1 - E_{MV})X^2 + [(1 - E_{MV})(2 - \alpha^*) + E_{MV}\alpha^*]X - (1 - E_{MV} + E_{MV}\alpha^*)}{(\alpha^* - 1)(1 - E_{MV})X^2 + [(1 - E_{MV})(1 - \alpha^*) + 1]X - 1} \quad (\text{II}, 42)$$

Величины α^* и X находят из уравнений

$$\alpha^* = \frac{1 + (\alpha - 1)x_{II}}{1 + (\alpha - 1)x_I} \quad (\text{II}, 43)$$

для отгонной части колонны

$$X = \frac{x_{II} - 2x_I}{2(x_{II} - x_I)} \quad (\text{II}, 44a)$$

для концентрационной части

$$X = \frac{1 - x_I}{2(x_{II} - x_I)} \quad (\text{II}, 44b)$$

При $E_{MV} = 1$ $\alpha_0 = \alpha^*$.

Минимальное флегмовое число R_{\min} (при $N \rightarrow \infty$) определяют из уравнения

$$R_{\min} = \frac{y_D - y_F^*}{y_F^* - x_F} \quad (\text{II}, 45)$$

где y_F^* — состав пара, равновесный составу x_F поступающего в колонну жидкого сырья.

Рабочее флегмовое число $R = \sigma_R R_{\min}$. Избыток флегмы $\sigma_R > 1$ может изменяться в широких пределах, поэтому рекомендуется определять оптимальное флегмовое число, исходя из некоторого критерия оптимальности [3, 85, 194].

Ректификация многокомпонентных смесей

В расчетах ректификации многокомпонентных смесей требования к содержанию некоторых компонентов обычно задают в виде системы неравенств, например $x_{iD} \geq a$, $x_{iW} \leq b$. Точные составы продуктов колонны можно найти методом последовательных приближений, используя потарелочный расчет.

При режиме полного орошения решение задачи существенно упрощается, поскольку в этом случае имеются две степени свободы [26].

Таблица II. 1. Расчетные уравнения для определения составов дистиллята x_{iD} и кубового продукта x_{iW} в режиме полного орошения при различных вариантах проектирования (индекс k обозначает заданный компонент; $i = 1, 2, \dots, m, \dots$).

Искомый параметр	Заданные независимые переменные при шести вариантах проектирования					
	1	2	3	4	5	6
	$x_{kD}; x_{kW}$	$x_{kD}; N_{\min}$	$x_{kD}; x_{mW}$	$x_{kD}; x_{mD}$	$x_{kW}; N_{\min}$	$x_{kW}; x_{mW}$
Коэффициент распределения ψ_i	$\frac{\lg \alpha_{it}}{\psi_k \lg \alpha_{kt}}$	$\alpha_{it}^{N_{\min}}$				
Доля отбора в дистиллят ε	$\frac{x_{kF} - x_{kW}}{x_{kD} - x_{kW}}$	$\frac{x_{kF}}{x_{kD}} \frac{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1}{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1}$	$\frac{x_{kF}}{x_{kD}} \frac{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1}{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1} =$ $\frac{\frac{x_{mF}}{x_{mW}} - 1}{\alpha_{mt}^{N_{\min}} - 1}$	$\frac{x_{kF}}{x_{kD}} \frac{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1}{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1} =$ $\frac{\frac{x_{mF}}{x_{mD}} \alpha_{mt}^{N_{\min}} - 1}{\alpha_{mt}^{N_{\min}} - 1}$	$\frac{x_{kF}}{x_{kW}} - 1$ $\frac{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1}{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1}$	$\frac{x_{kF}}{x_{kW}} - 1$ $\frac{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1}{\alpha_{kt}^{N_{\min}} - 1} =$ $\frac{\frac{x_{mF}}{x_{mW}} - 1}{\alpha_{mt}^{N_{\min}} - 1}$
Состав дистиллята x_{iD}	$\frac{x_{iF} \psi_i}{1 + \varepsilon (\psi_i - 1)}$					
Состав кубового продукта x_{iW}	$\frac{x_{iF}}{1 + \varepsilon (\psi_i - 1)}$					

Режим полного орошения. Приведем метод расчета с использованием понятия о температурной границе деления многокомпонентной смеси [78, 160]. Уравнение Фенске — Андервуда запишем в следующем виде:

$$\psi_i = \frac{x_{iD}}{x_{iW}} = \alpha_{it}^{N_{\min}} \quad (\text{II}, 46)$$

где α_{it} — коэффициент относительной летучести i -того компонента при температуре границы деления смеси t_e ; $\alpha_{it} = p_{it}/P$; P — давление смеси; p_{it} — давление насыщенных паров i -того компонента при температуре t_e .

Для компонента, температура кипения которого соответствует температурной границе деления, коэффициент распределения $\psi = 1$. Долю отбора компонентов в дистиллят ε определяют из уравнения

$$\varepsilon = \frac{D}{F} = \frac{x_{iF} - x_{iW}}{x_{iD} - x_{iW}} = 1 - \frac{W}{F} \quad (\text{II}, 47)$$

С помощью приведенных выше уравнений определяют составы продуктов колонны для всех шести случаев, указанных в табл. II.1.

Температуру границы деления смеси t , находят из условий $\sum_{(i)} x_{iW} = 1$ или $\sum_{(i)} x_{iD} = 1$ методом последовательных приближений.

В случае, если концентрации каких-нибудь компонентов (j) смеси в дистилляте $x_{jD} \approx 0$ (т. е. $\alpha_{jt} \approx 0$), в выражении $\sum_{(i)} x_{iW} = 1$ появятся члены вида $x_{jF}/(1 - \varepsilon) = x_{jW}$, а при наличии нулевых концентраций в кубе ($\alpha_{it} \rightarrow \infty$) концентрации соответствующих компонентов в дистилляте (l) будут равны $x_{lD} = x_{lF}/\varepsilon$.

Режим работы с отбором продуктов. Можно принять допущение о практической инвариантности составов продуктов при изменении числа тарелок в колонне (и соответственно флегмового числа) в некоторых пределах [463]. Тогда составы продуктов колонны, найденные в предшествующем разделе (при $R \rightarrow \infty$), могут быть использованы для нахождения минимального флегмового числа по уравнениям Андервуда [593]

$$\sum_{(i)} \frac{\alpha_i x_{iF}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \quad (\text{II}, 48)$$

$$\sum_{(i)} \frac{\alpha_i x_{iD}}{\alpha_i - \theta} = R_{\min} + 1 \quad (\text{II}, 49)$$

где q — отношение количества тепла к теплоте испарения, которое необходимо сообщить сырью для перевода его в парообразное состояние; θ — корень уравнения (II, 48).

Если сырье подают при некоторой доле отгона $0 \leq e \leq 1$, то $1 - q = e$.

На рис. II-5 представлен уточненный нами корреляционный график Джиллиленда. Уравнение, отвечающее кривой на рис. II-5, а, имеет вид

$$Y = 1 - \exp \left(\frac{1 + 54,4X}{11 + 117,2X} \cdot \frac{X - 1}{\sqrt{X}} \right) \quad (\text{II}, 50)$$

где

$$Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1} \quad X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1}$$

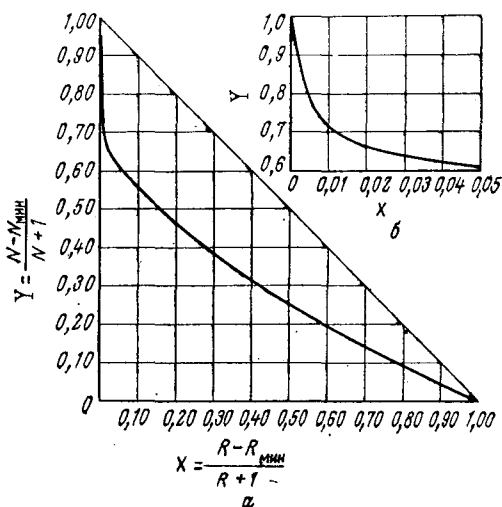


Рис. II-5. График корреляционной зависимости числа контактных ступеней колонны от флегмового числа (а). Для обеспечения более точных результатов левая часть приведена в другом масштабе (б).

Если в качестве критерия оптимальности использовать выражение $N(R + 1)$, пропорциональное объему колонны [85], или $(N + 1)(R + 1)$, пропорциональное сумме капитальных и эксплуатационных затрат [194], то с учетом уравнения (II, 50) получим, что $X_{\text{опт}} \approx 0,26$, $Y_{\text{опт}} \approx 0,41$.

Тогда

$$\sigma_{R \text{ опт}} = \frac{R_{\text{опт}}}{R_{\min}} = \frac{0,35}{R_{\min}} + 1,35 \quad (\text{II}, 51)$$

$$\sigma_{N \text{ опт}} = \frac{N_{\text{опт}}}{N_{\min}} = \frac{0,70}{N_{\min}} + 1,70 \quad (\text{II}, 52)$$

Для определения места ввода питания в колонну используют приближенное соотношение

$$\frac{N_y}{N_n} = \frac{N_y}{N - N_y} \approx \frac{N_{\text{мин } y}}{N_{\text{мин } n}} = \frac{N_{\text{мин } y}}{N_{\text{мин}} - N_{\text{мин } y}} \quad (\text{II}, 53)$$

где N_y , N_n — числа тарелок соответственно в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны; $N_{\text{мин } y}$, $N_{\text{мин } n}$ — то же, для режима работы $R \rightarrow \infty$.

Практически сырье вводят в 3—5 точках по высоте колонны вблизи сечения, определяемого уравнением (II, 53).

ВЫБОР ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ В РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОННАХ

На выбор рабочего режима колонны влияют многие соображения, из которых наиболее важны следующие:

а) система должна быть по возможности удалена от критического состояния; в противном случае вся смесь или некоторые ее компоненты нельзя будет перевести в жидкое состояние и процесс ректификации не удастся реализовать;

б) при ректификации продукты не должны подвергаться разложению, так как это приводит к уменьшению выхода целевых компонентов и ухудшению их качества;

в) необходимо ориентироваться на использование более дешевых теплоносителей и хладагентов, в частности, водяного пара и воды;

г) следует исключить возможность кристаллизации продуктов в верху колонны, конденсаторе и связанных с ними коммуникациях.

Как правило, предпочтение отдают работе колонны при атмосферном давлении, так как в этом случае упрощается эксплуатация и легче обеспечить герметичность аппаратуры.

Переход к давлениям выше атмосферного позволяет повысить производительность колонны и увеличить разность температур хладагента и конденсирующихся паров дистиллята в конденсаторе. Это дает возможность несколько сократить поверхность конденсации, однако приводит к уменьшению разности температур теплоносителя и кубовой жидкости, вследствие чего требуется большая поверхность теплообмена. Следует также иметь в виду, что при повышении давления, как правило, уменьшается относительная летучесть компонентов смеси, в связи с чем затрудняется ее разделение. Одновременно увеличивается стоимость и вес оборудования.

Применение вакуума позволяет снизить температуру процесса и в большинстве случаев улучшить разделение смеси вследствие повышения относительной летучести компонентов. Однако при этом затрудняется конденсация паров дистиллята, усложняется эксплуатация аппаратуры, более трудно обеспечить ее герметичность.

Давление в верхней части колонны, наряду с другими факторами, зависит от сопротивления системы конденсации, а давление в ее нижней части возрастает на величину, обусловленную сопротивлением контактных устройств (тарелок, насадок и т. д.).

РАСЧЕТ АБСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ

Газы, содержащие 20% и менее поглощенных компонентов, называют тощими; при большем содержании — жирными.

В расчетах абсорберов и десорберов принято пользоваться относительными концентрациями, для этого вместо концентраций

компонентов соответственно в газовом и жидкостном потоках пользуются величинами, показывающими их отношение к концентрациям соответствующих компонентов во входящих газовых и жидкостных потоках.

Принципиальная схема абсорбционно-десорбционной установки дана на рис. II-6.

В качестве десорбирующего агента может быть использован инертный газ (азот, двуокись углерода, метан). Применяют также десорбцию за счет подогрева насыщенного абсорбента до определенной температуры в нижней части колонны. Абсорбентом может служить бензол, хлорбензол [67,371], кубовые остатки метил- и этилхлорсиланов и др.

В некоторых случаях десорбер комбинируют с ректи-

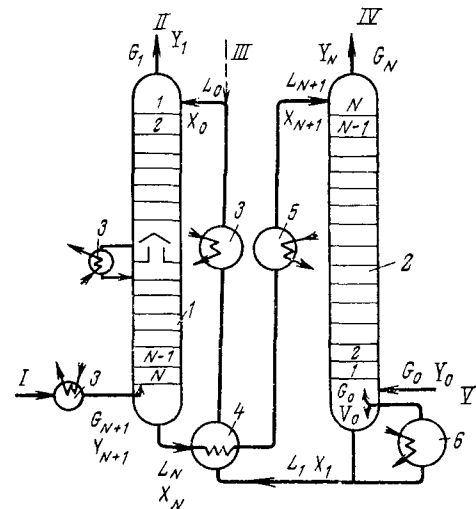


Рис. II-6. Принципиальная схема системы абсорбер — десорбер:

I — ввод газа; *II* — вывод газа; *III* — ввод свежего абсорбента; *IV* — вывод извлеченных компонентов; *V* — ввод отпаривающего агента;

1 — абсорбер; 2 — десорбер; 3 — холодильник; 4 — теплообменник; 5 — подогреватель; 6 — испаритель.

фикационной колонной, устанавливаемой над сечением ввода насыщенного абсорбента. В качестве орошения такой колонны используется охлажденный абсорбент (абсорбционно-отпарная колонна) или сконденсированный верхний продукт. Эти варианты осуществления десорберов позволяют уменьшить потери сорбента с отпариваемыми компонентами.

Абсорбция тощих газов

Аналитический метод расчета процесса абсорбции — десорбции впервые был предложен Кремсером [504]. затем были разработаны различные его модификации [4, 447, 479].

Основные расчетные уравнения абсорбции имеют вид

$$\varepsilon = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{Y_{N+1}} = \frac{A^{N+1} - A}{A^{N+1} - 1} - \frac{Y_0}{Y_{N+1}} \cdot \frac{A^{N+1} - A}{A^{N+1} - 1} \quad (\text{II}, 54)$$

$$\varphi = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{Y_{N+1} - Y_0} = \frac{A^{N+1} - A}{A^{N+1} - 1} \quad (\text{II}, 55)$$

где ε — коэффициент извлечения ($0 \leq \varepsilon \leq 1$); φ — эффективность абсорбции ($0 \leq \varphi \leq 1$); $Y_0 = KX_0$ — концентрация газа на выходе из абсорбера при равновесии со свежим абсорбентом; X_0 — состав абсорбента на входе в абсорбер; K — константа фазового равновесия; Y_{N+1} , Y_1 — составы газа на входе и выходе из абсорбера, соответственно; N — число теоретических ступеней контакта; $A = L/(KG)$ — фактор абсорбции; L , G — нагрузки абсорбера по жидкости и газу.

При определении фактора абсорбции берут потоки L и G на выходе из аппарата, а константу фазового равновесия — при средней температуре в абсорбере. В случае очень тощих газов $L \approx L_0$ и $G \approx G_{N+1}$; для более жирных газов

$$A = \sqrt{A_1 A_N} \quad (\text{II}, 56)$$

где A_1 , A_N — факторы абсорбции соответственно для тарелок с номерами 1 и N . При расчете A_1 и A_N пользуются уравнением [479]

$$\left(\frac{G_1}{G_{N+1}} \right)^{1/N} = \frac{G_i}{G_{i+1}} \quad (\text{II}, 57)$$

где G_i — поток газа для i -той тарелки абсорбера.

Количество абсорбента на i -той тарелке

$$L_i = L_0 + G_{i+1} - G_1 \quad (\text{II}, 58)$$

При расчете обычно задаются коэффициентом извлечения определенного (ключевого) компонента и числом теоретических тарелок (или расходом абсорбента), что дает возможность рассчитать извлечение других компонентов и расход абсорбента (или число теоретических тарелок).

Абсорбция жирных газов

При расчете абсорбции жирных газов необходимо учитывать изменения потоков газа и абсорбента по высоте аппарата. Можно пользоваться уравнением, полученным Хортоном и Франклином [479]

$$\varepsilon = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{Y_{N+1}} = \frac{\prod_{i=1}^N A_i + \prod_{i=2}^N A_i + \dots + A_N}{\prod_{i=1}^N A_i + \prod_{i=2}^N A_i + \dots + A_N + 1} -$$

$$- l \frac{X_0}{Y_{N+1}} \cdot \frac{\prod_{i=2}^N A_i + \prod_{i=3}^N A_i + \dots + A_N + 1}{\prod_{i=1}^N A_i + \prod_{i=2}^N A_i + \dots + A_N + 1} \quad (\text{II}, 59)$$

где $l = L_0/G_{N+1}$ — удельный расход абсорбента; $A_i = L_i/K_i G_i$ — фактор абсорбции для i -той тарелки.

Уравнение материального баланса абсорбера имеет вид

$$L_0 (X_N - X_0) = G_{N+1} (Y_{N+1} - Y_1) \quad (\text{II}, 60)$$

Для расчетов по уравнению (II, 59) необходимо знать распределение потоков и температур по тарелкам абсорбера.

Распределение потоков определяется уравнениями (II, 57) и (II 58), распределение температур — следующим уравнением [479]

$$\frac{t_N - t_i}{t_N - t_0} = \frac{G_{N+1} - G_{i+1}}{G_{N+1} - G_1} \quad (\text{II}, 61):$$

Конечную температуру абсорбента t_N находят по уравнению теплового баланса

$$t_N \approx t_0 + \frac{\Sigma (X_N - X_0) q_a}{C_a} \quad (\text{II}, 62)$$

где q_a — теплота растворения данного компонента при абсорбции, ккал/кг; C_a — средняя теплоемкость абсорбента в интервале температур от t_0 до t_N , ккал/(кг·°C).

Теплоту растворения q_a можно рассчитать по уравнению [67]

$$q_a = \frac{2,3BR}{M} \quad (\text{II}, 63)$$

где B — коэффициент уравнения для константы фазового равновесия $\lg K = A - (B/T)$, в котором T — абсолютная температура, К; R — газовая постоянная; M — молярная масса абсорбируемого компонента.

Приведем данные по теплотам растворения (в ккал/кг) некоторых продуктов кремнийорганических производств [67]:

Хлористый метил	120,0	Метилдихлорсилан	95,6
Хлористый этил	98,1	Диметилдихлорсилан	72,0

Если данные по теплотам растворения отсутствуют, их можно приближенно считать равными скрытым теплотам конденсации соответствующих компонентов [211].

При абсорбции жирных газов, когда изменение температуры по высоте абсорбера достаточно велико, предусматривают отвод выделяющегося тепла путем промежуточного охлаждения абсорбента в нескольких сечениях по высоте аппарата. Это позволяет сократить расход абсорбента и повысить коэффициенты извлечения.

Десорбция

При расчете десорбции используют уравнения, аналогичные приведенным выше для процесса абсорбции.

Применительно к схеме, приведенной на рис. II-6, коэффициент извлечения ϵ' при десорбции определяется уравнением

$$\epsilon' = \frac{X_{N+1} - X_1}{X_{N+1}} = \frac{\prod_{i=1}^N S_i + \prod_{i=2}^N S_i + \dots + S_N}{\prod_{i=1}^N S_i + \prod_{i=2}^N S_i + \dots + S_N + 1} - g \frac{Y_0}{X_{N+1}} \cdot \frac{\prod_{i=2}^N S_i + \prod_{i=3}^N S_i + \dots + S_N + 1}{\prod_{i=1}^N S_i + \prod_{i=2}^N S_i + \dots + S_N + 1} \quad (\text{II}, 64)$$

где $g = G_0/L_{N+1}$ — удельный расход отпаривающего агента; $S_i = 1/A_i = K_i G_i/L_i$ — фактор десорбции для соответствующего компонента на i -той тарелке десорбера.

Если десорбцию осуществляют путем подвода тепла в нижнюю часть десорбера, то $Y_0 \neq 0$; при применении в качестве десорбирующего агента какого-нибудь инертного газа $Y_0 = 0$.

В случае, когда десорбцию проводят в сочетании с абсорбцией тощего газа, изменение температур и потоков по высоте десорбера невелико, поэтому фактор десорбции для каждого компонента можно принять постоянным по высоте аппарата и проводить расчет по уравнению Кремсера

$$\epsilon' = \frac{S^{N+1} - S}{S^{N+1} - 1} - \frac{X_0}{X_{N+1}} \cdot \frac{S^{N+1} - S}{S^{N+1} - 1} \quad (\text{II}, 65)$$

где $S = KG_0/L_1$ — средний фактор десорбции.

Для более жирных газов S определяют как среднее геометрическое для S_1 и S_N [аналогично уравнению (II, 56)].

Эффективность извлечения при десорбции ϕ' подчиняется уравнению

$$\phi' = \frac{X_{N+1} - X_1}{X_{N+1} - X_0} = \frac{S^{N+1} - S}{S^{N+1} - 1} \quad (\text{II}, 66)$$

где $X_0 = Y_0/K$ — состав абсорбента, равновесный составу отпаривающего агента.

Для определения S_i из уравнения (II, 64) пользуются соотношениями, приведенными для расчетов потоков в процессе абсорбции [см. уравнение (II, 57), (II, 58)].

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Обычные способы перегонки и ректификации требуют нагрева разделяемых смесей до температуры кипения, что практически трудно реализовать для термолабильных и высококипящих веществ. В этих случаях для разделения смесей применяют молекулярную дистилляцию.

Вследствие незначительного давления остаточных газов в системе (10^{-2} мм рт. ст. и меньше) при молекулярной дистиляции испарение практически происходит при любой температуре. Повышение температуры необходимо лишь для ускорения движения молекул, т. е. для повышения скорости процесса.

Скорость молекулярного испарения

Скорость испарения молекул можно определить по уравнению Лэнгмюра с учетом поправок на столкновение молекул между собой (коэффициент f) и с молекулами остаточных инертных газов (коэффициент E) [137, 233, 273, 423]

$$\omega_d = \omega_T f E = 0,0583p \sqrt{\frac{M}{T}} f E \quad (\text{II, 67})$$

$$f = F + (1 - F) \left(2e^{-\frac{h}{K\lambda_E}} - e^{-\frac{2h}{K\lambda_E}} \right) \quad (\text{II, 68})$$

при $P \ll p$

$$E = 1 - \frac{P}{p} \quad (\text{II, 69a})$$

при $P \gg p$

$$E = \frac{MDP}{RT\hbar\omega_T} \ln \frac{P/p}{(P/p) - (1 - \omega_d/\omega_T)} \quad (\text{II, 69б})$$

где ω_d — действительная скорость испарения, г/(с·см²); ω_T — теоретическая скорость испарения, г/(с·см²); при $f = 1$ и $E = 1$ $\omega_T = \omega_d$; M — молярная масса; p — давление насыщенных паров, мм рт. ст.; T — температура, К; F — отношение площади испарения к сумме площадей конденсации и испарения; h — расстояние между испаряющей и конденсирующей поверхностями, см; K — константа, определяемая по графику, приведенному на рис. II-7; λ_E — средняя длина свободного пробега молекул, см; P — давление в системе, мм рт. ст.; D — коэффициент диффузии, см²/с; R — газовая постоянная, ккал/(моль·К).

Режим испарения характеризуется коэффициентом N

$$N = \frac{h}{K_{\lambda E}}$$

При $N \leq 0,25$ ($f \rightarrow 1$) режим испарения неравновесный; при $N \geq 4$ ($f \rightarrow F$) испарение происходит в равновесных условиях; а при $4 > N > 0,25$ режим переходный.

Данные, полученные для олигоорганосилоксанов [75, 76], показали, что увеличение расстояния между испаряющей и конденсирующей поверхностями от 1 до 5 см приводит к значительному уменьшению скорости испарения (примерно в 1,5 раза), тогда как дальнейшее увеличение расстояния от 5 до 20 см практически не сказывается на скорости испарения.

Давление оказывает существенное влияние на скорости испарения лишь при значениях 10^{-2} мм рт. ст. и выше; снижение давления от 10^{-2} до 10^{-3} мм рт. ст. практически не увеличивает скоростей испарения. Поэтому данный интервал давлений можно рекомендовать для разделения кремнийорганических продуктов.

Расчет скоростей испарения бинарных смесей $\omega_{\text{см}}$ можно проводить по уравнению [420]

$$\omega_{\text{см}} = \omega_{\text{т1}}\gamma_1 + \omega_{\text{т2}}\gamma_2 \quad (\text{II}, 70)$$

где $\omega_{\text{т1}}$, $\omega_{\text{т2}}$ — теоретические скорости испарения первого и второго компонентов смеси, г/(с·см²); γ_1 , γ_2 — коэффициенты активности

$$\omega_{\text{тi}} = 0,0583 p_i x_i \sqrt{\frac{M_i}{T}} \quad (\text{II}, 71)$$

$$\gamma_i = \frac{p y_i}{p_i x_i} \quad (\text{II}, 72)$$

где x_i , y_i — мольные равновесные концентрации соответственно в жидкой и паровой фазах; p_i — давление насыщенных паров чистого компонента при температуре T , мм рт. ст.

Коэффициент разделения и число теоретических молекулярных тарелок (Т.М.Т.)

Коэффициенты разделения идеальной бинарной смеси в равновесных α_p и неравновесных α_m условиях соответственно равны

$$\alpha_p = \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{II}, 73)$$

$$\alpha_m = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \alpha_p \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (\text{II}, 74)$$

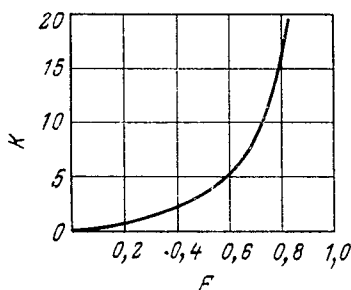


Рис. II-7. График для определения константы K прибора [137].

Для смесей, отклоняющихся от идеальных, правые части этих уравнений умножают на отношение коэффициентов активности компонентов γ_1/γ_2 .

Для расчета коэффициентов разделения идеальных бинарных смесей в переходных условиях α_n предложено уравнение [86]

$$\alpha_n = \alpha_m^v + \alpha_p (1 - v) \quad (11,75)$$

где v — доля молекул, участвующих в неравновесном процессе

$$v = \frac{(2e^{-N} - e^{-2N})}{f}$$

Эффективность разделения аппаратов молекулярной дистилляции характеризуется числом теоретических молекулярных тарелок (Т. М. Т.) [73]. При расчетах числа Т. М. Т. используют величину α_m .

В практических условиях эффективность разделения ступени обычно составляет (0,3—0,9) Т. М. Т. Для увеличения разделительного действия аппаратов применяют различные усовершенствованные процессы, из которых наибольшее распространение получила многоступенчатая молекулярная дистилляция (ректификация). При достаточно большом (порядка 10) числе ступеней удастся выделить индивидуальные олигоорганосилоксаны [75, 76].

ХЛАДОАГЕНТЫ И ТЕПЛОНОСИТЕЛИ

Хладоагенты

Для конденсации и охлаждения потоков кремнийорганических продуктов используют воду, водные растворы хлористого кальция и дихлорметан (фреон 30).

Вода является наиболее доступным и дешевым хладоагентом, но ее температура в сильной степени зависит от метеорологических условий и времени года. Это обстоятельство вынуждает производить расчет систем водяной конденсации и охлаждения, ориентируясь на наиболее неблагоприятные летние условия.

Вода, получаемая из артезианских скважин, имеет температуру 8—10 °С. Однако ресурсы такой воды, как правило, ограничены.

При конденсации и охлаждении кристаллизующихся продуктов в качестве хладоагентов могут применяться горячая вода, водяной пар низкого давления (2—3 кгс/см²) или специальные агенты, выбор которых обусловлен температурой кристаллизации продукта, а также другими требованиями процесса.

Для обеспечения температур до -20°C применяют водные растворы хлористого кальция. С увеличением концентрации соли в воде достигается более низкая температура замерзания раствора.

В отдельных случаях, например при конденсации хлористого метила под атмосферным давлением, требуется более глубокое охлаждение (до -50°C). Для этих целей применяют дихлорметан (метиленхлорид, фреон 30) [26, 27, 274].

На практике приходится применять различные сочетания конденсационно-холодильного оборудования с использованием указанных хладагентов.

В последние годы широкое распространение получили конденсаторы воздушного охлаждения; в них используется атмосферный воздух, продуваемый вентилятором через систему охлаждения. В ряде случаев комбинация воздушного охлаждения с приведенными ранее системами позволяет существенно снизить расход воды на конденсацию и охлаждение и улучшить технико-экономические показатели работы установок [249].

В тех случаях, когда конструкция ректификационной аппаратуры, применяемой для разделения хлорсиланов, практически исключает возможность разборки и чистки, используют хладагенты, которые не взаимодействуют с хлорсиланами, например бензин, четыреххлористый углерод и др.

Теплоносители

Для нагревания и испарения различных кремнийорганических потоков необходимы теплоносители, обеспечивающие рабочие температуры до 350°C и выше.

Наиболее широко применяется водяной пар при избыточном давлении $10\text{--}12\text{ кгс/см}^2$, что позволяет достигать температур порядка $180\text{--}190^{\circ}\text{C}$. Использование водяного пара под избыточным давлением, превышающим 15 кгс/см^2 (температура около 200°C), приводит к существенному усложнению и удорожанию систем пароснабжения.

При необходимости более высоких температур применяют различные высокотемпературные органические теплоносители [ВОТ] [64, 247], а также системы с электрообогревом. В качестве ВОТ используют дифенильную смесь (ДФС), дитолилметан (ДТМ), продукты хлорирования дифенила, изомеры терфенила, ароматизированное масло марки АМТ-300. Наиболее широкое применение в химической промышленности нашли ДФС, ДТМ и масло АМТ-300.

Основные теплофизические свойства этих ВОТ приведены в таблице II.2.

Среди приведенных в таблице ВОТ наибольшей термической стойкостью обладает ДФС, которая может длительное время эксплуатироваться при температурах $370\text{--}385^{\circ}\text{C}$. Теплоноситель

ДТМ применяется в промышленных установках при температурах 280—300 °С; масло АМТ-300 — до 270—280 °С.

Теплоноситель ДФС представляет собой эвтектическую смесь дифенила (26,5 %) и дифенилоксида (73,5 %), имеющую температуру застывания 12,3 °С. При застывании объем ДФС уменьшается на 5—8 %; жидкая ДФС имеет большой коэффициент объемного расширения, горюча, практически взрывобезопасна (температура вспышки 102 °С), обладает резким запахом. Считается, что смесь

Т а б л и ц а II—2. Основные теплофизические характеристики некоторых ВОТ [247]

Характеристика	ДФС			ДТМ			Масло АМТ-300	
	260 °С	300 °С	380 °С	250 °С	300 °С	350 °С	250 °С	300 °С
Давление насыщенных паров, кгс/см ²	1,05	2,38	8,15	—	1,05	2,25	0,09	0,25
Плотность, кг/м ³	863	825	739	796	752	696	815	781
Теплоемкость <i>c</i> , ккал/(кг·°С)	0,63	0,66	0,71	0,53	0,56	—	0,57	0,61
Теплопроводность λ , 10 ³ , ккал/(м·ч·°С)	88	83	73	82	77	—	85	80
Кинематическая вязкость $\nu \cdot 10^4$, м ² /ч	32,6	27,6	21,8	17,5	13,1	—	71,9	50,7

нетоксична, однако длительное пребывание в атмосфере паров ДФС вызывает раздражение слизистых оболочек. Наиболее существенным недостатком ДФС является ее способность легко проникать через сальниковые уплотнения, фланцевые соединения и т. п.

Дитолилметан имеет более высокую температуру кипения и более низкую температуру застывания (—30 °С), запах паров ДТМ менее резок, проникающая способность меньше, чем у ДФС; температура вспышки 142 °С.

При получении температур свыше 350 °С применяют системы с электрообогревом, которые выполняют либо в виде наружной электронагревательной обмотки, либо в виде специальных нагревательных элементов (ТЭН), размещаемых внутри аппарата [277].

Для создания мягких условий нагрева смеси теплопередачу от нагревательных элементов к продукту осуществляют через промежуточную среду, в качестве которой используют легкоплавкие металлы ($t_{пл}$ олова 232 °С; свинца 327 °С) или специальные сплавы. Например, $t_{пл}$ сплава, состоящего из 12,5 % олова, 12,5 % кадмия, 25 % свинца и 50 % висмута, составляет 60 °С [247].

ПОДГОТОВКА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ АППАРАТУРЫ К ЭКСПЛУАТАЦИИ

Специфическое свойство органохлорсиланов — легко вступать в реакцию с водой — обуславливает особые требования при подготовке аппаратуры к работе. Аппаратура и коммуникации должны иметь по возможности минимальное число разъемных соединений; следует отдавать предпочтение насосам и вентилям с бессальниковыми уплотнениями, так как любые утечки продуктов приводят к загрязнению окружающей атмосферы и коррозии аппаратуры.

Аппаратура, предназначенная для органохлорсиланов, должна быть герметичной, сухой, чистой. Наличие влаги внутри аппаратов может приводить к местным забивкам, нарушающим нормальный рабочий режим, и к полной остановке аппаратуры. Известны случаи, когда ректификационные колонны не удавалось запустить в работу вследствие плохой осушки, продукты гидролиза забивали переточные устройства, что приводило к захлебыванию колонн. Не менее опасны и течи в теплообменной аппаратуре, работающей на водяном паре или воде. Они могут приводить к забивке колонн продуктами гидролиза и вынужденной остановке. Герметичность системы особенно важна, если аппараты работают под вакуумом, так как подсос воздуха может послужить причиной гидролиза органохлорсиланов.

Перед сборкой ректификационной аппаратуры все поверхности, соприкасающиеся с органохлорсиланами, следует очищать от консервирующей смазки путем обработки острым паром или керосином; ржавчину и окалину удаляют механическим способом. Аппаратура опрессовывается водой или азотом.

Поскольку внутренняя часть вновь смонтированных или запускаемых в работу ректификационных колонн почти всегда бывает влажной, их подвергают промывке и осушке. Чаще всего для этого используют толуол, так как он образует с водой расслаивающийся азеотроп (температура кипения $84,1^{\circ}\text{C}$), содержащий 19,6% воды [239].

Грубым индикатором присутствия влаги служит обезвоженный медный купорос; при добавлении к влажному толуолу он синее, при отсутствии влаги его окраска не изменяется. Если обезвоженный медный купорос не реагирует на присутствие влаги в толуоле, содержание ее определяют более точным методом по ГОСТ 14870—69 и ГОСТ 8287—57.

Для осушки ректификационной аппаратуры используют также триметилхлорсилан, при соприкосновении с влагой он образует гексаметилдисилоксан, жидкий продукт, температура кипения которого около 100°C .

Если емкости имеют охлаждающие либо греющие рубашки, в них подают греющий пар или горячую воду и этим добиваются удаления влаги из аппарата. В тех случаях когда рубашки не

предусмотрены, влагу со стенок удаляют путем протираания и последующей сушки горячим азотом или воздухом. Перед включением в работу каждая емкость должна подвергаться внутреннему осмотру. Продуктовые коммуникации сушат горячим азотом или воздухом, подаваемым в отдельные участки трубопроводов; при наличии обогревающих рубашек можно применять последовательные нагрев трубопроводов паром и продувки горячим газом.

Для надежной эксплуатации аппаратуры, используемой при переработке органогаалосиланов, необходимо исключить попадание в нее атмосферного воздуха. Этого добиваются постоянным поддувом сухого азота в систему, а также автоматическим отсоединением системы от атмосферы при падении давления ниже заданной величины с помощью клапанов на линии абгазов или включения поддува азота в эту линию. Вместо клапанов на линиях абгазов устанавливают также гидрозатворы.

При остановках системы особое внимание следует уделять надежной ее изоляции от окружающей атмосферы.

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Среди промышленных методов получения метилхлорсиланов наиболее распространен прямой синтез [4, 5, 28, 31, 43, 49, 130, 183, 219, 236, 326, 397, 556, 557, 595].

Прямой синтез метилхлорсиланов заключается во взаимодействии хлористого метила с кремнемедной контактной массой при температуре порядка 300 °С. Для приготовления контактных масс необходимо, чтобы содержание примесей в кремнии не превышало 1—2%. В качестве примесей чаще всего выступают Al, Ca, Ti, Mn, Mg и др. [4, 457]. Соотношение кремния и меди в контакт-

Таблица III.1. Углеводороды, обнаруженные в продуктах прямого синтеза метилхлорсиланов

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Номер ссылки
Метан	—161	338, 572, 573
Этен	—104	572, 573
Этан	—88,6	»
2-Метилпропан	—11,7	509
2-Метилпропен	—6,9	»
2-Метилбутан	27,9	»
2-Метил-1-бутен	31,2	»
2-Метил-2-бутен	38,6	»
2,2-Диметилбутан	49,7	»
2,3-Диметилбутан	58,0	»
2-Метилпентан	60,3	566
3-Метилпентан	63,3	»
2,3-Диметил-2-бутен	73,2	509
Бензол	80,1	345
2,2,3-Триметилбутан	80,9	509, 592
Диметилпентаны	80—90	125, 180, 509
Гептаны типа $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}'''$	80—95	»
2-Метилгексан	90,1	345, 566
3-Метилгексан	91,8	»
Метилциклогексан	100,9	345
Толуол	110,6	»
Этилбензол	136,2	»
Метилэтилбензол	161—165	»
Диэтилбензол	181—184	»

ных массах обычно составляет 9 : 1. В промышленной практике находят применение как сплавные контактные массы, так и смеси порошкообразных кремния и меди.

В результате реакции получается смесь органохлорсиланов с различным относительным содержанием атомов хлора и метильных радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, SiHCl_3 , SiCl_4 и др. В настоящее время основными целевыми продуктами синтеза метилхлорсиланов являются диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, триметилхлорсилан и метилдихлорсилан.

Параллельно основным протекают различные побочные реакции, приводящие к образованию газообразных и жидких продуктов. Углеводородные продукты прямого синтеза метилхлорсиланов приведены в табл. III.1.

От 5 до 10% сырья метилхлорсиланов составляет фракция, выкипающая при температуре, превышающей температуру кипения ДМДХС (70,3 °C); в основном она состоит из соединений

типа >Si-O-Si< , >Si-Si< , $\text{>Si-CH}_2\text{-Si<}$. Те из них,

Таблица III.2. Кремнийсодержащие побочные продукты прямого синтеза метилхлорсиланов, температура кипения которых превышает 70,3 °C

Соединение	$t_{\text{кип}}$, °C	P , мм рт. ст.
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$	101	749
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	97,9	760
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HSiCl}$	100,5	760
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_2$	119	737
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$	122	740
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi-O-SiCl}(\text{CH}_3)_2$	139	739
$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si-O-SiCl}_2(\text{CH}_3)$	138	760
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi-O-SiCl}_2(\text{CH}_3)$	142	739
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi-O-SiCl}_3$	174	735
$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si-SiCl}_2(\text{CH}_3)$	158	760
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-SiCl}_2(\text{CH}_3)$	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi-SiCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	181	744
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClSi-SiCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	187	731
$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$	187	734
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi-CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$	189—192	760
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si-CH=CH-SiCl}_2\text{CH}_3$	209	746
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiHCl}_2$	75,5	760
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}$	89—89,2	734

которые были идентифицированы [424, 435], представлены в табл. III.2.

Степень превращения хлористого метила зависит от условий синтеза, типа реактора и других факторов и колеблется от 50 до 80% [213]. Из сказанного не следует, что все соединения, приведенные в табл. III.1 и III.2, обязательно присутствуют в каждом продукте синтеза.

Несмотря на сложность течения процесса и множество образующихся продуктов, реакцию прямого синтеза можно проводить в направлении предпочтительного образования тех или иных компонентов путем введения в контактную массу различных промоторов [170, 183, 294, 299, 302, 304, 306, 384, 430, 437, 494, 596], а также изменением способа приготовления контактных масс [10, 11, 131, 280, 285, 301, 568] и условий проведения процесса [171, 195, 281, 289, 495]. Примерный состав сырца после отделения непрореагировавшего хлористого метила приведен в табл. III.3.

Таблица III.3. Состав основных продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов после отделения непрореагировавшего хлористого метила

Соединение	Содержание, %			
	усредненное	при синтезе		
		ДМДХС	МДХС	ТМХС
Продукты, кипящие до 30 °С	До 1,0	0,2—1,3	До 0,5	1,4—1,9
Трихлорсилан	0,1—0,5	0,2—1,3	0,1—10	0,1—0,3
Диметилхлорсилан	0,2—0,7	—	0,5—1,5	0,1—0,5
Метилдихлорсилан	1,0—5,0	0,6—1,5	12—16	3,2—3,7
Четыреххлористый кремний	0,2—1,0	0,0—0,5	—	0,2—0,5
Триметилхлорсилан	0,3—5,0	1,5—5,0	5,0—6,5	12—16
Метилтрихлорсилан	13—30	9,8—20,8	18—25	35—45
Диметилдихлорсилан	55—65	71,3—80,5	40—55	35—45
Высококипящие примеси	5—10	Отделены предва- ительно	5—10	Отделены предва- рительно

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Технологическая схема производства метилхлорсиланов состоит из следующих основных узлов: синтеза, регенерации непрореагировавшего хлористого метила, разделения смеси метилхлорсиланов с целью получения целевых продуктов чистотой не ниже 99% и улавливания абгазов.

Принципиальная технологическая схема производства метилхлорсиланов приведена на рис. III-1.

Синтез метилхлорсиланов и регенерация хлористого метила из абгазов. Смесь свежего и возвратного хлористого метила поступает в испаритель 1, обогреваемый водяным паром, где хлорметил испаряется и перегревается до температуры не ниже 70 °С. Хлористый метил может содержать примеси кислорода, спирта, влаги, эфира, винилхлорида и т. п. в количествах, не превышающих 0,02 % [132, 133]. Из испарителя хлористый метил попадает в реактор 2, снабженный обогревом, используемым в пе-

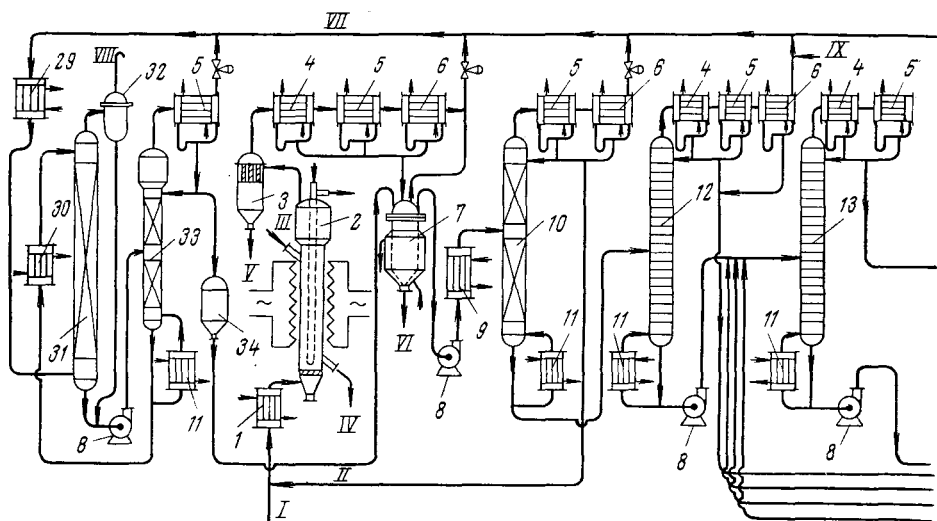


Рис. III-1. Принципиальная технологическая

I — свежий хлористый метил; *II* — возвратный хлористый метил; *III* — свежая кон масса; *VI* — шлам; *VII* — абгазы на абсорбцию; *VIII* — абгазы в атмосферу; *IX* — азот; *XIII* — обогащенная фракция ТХС или ДМХС; *XIV* — товарный МДХС; *XV* — азот от ритель хлорметила; 2 — реактор; 3 — выносной фильтр; 4 — водяные конденсаторы; 7 — приемник конденсата, охлаждаемый рассолом; 8 — герметичные насосы типа ЦНГ; силанов; 11 — испаритель; 12 — колонна для отделения легкокипящих продуктов (го лонна для отделения смеси МТХС — ДМДХС от высококипящих примесей; 14 — ко кубы колонны периодического действия; 17 — приемники промежуточных фракций; ник товарного МТХС; 21 — колонна для отделения ДМДХС от высококипящих при ДМДХС; 24 — колонна для разделения головных фракций; 25 — приемник обогащенной ЧХК — ТМХС; 28 — приемник ТМХС; 29 — холодильник абгазов, охлаждаемый рас бер; 34 — сборник десорбированных

риод пуска. В реакторе происходит взаимодействие хлористого метила с контактной массой. Образование метилхлорсиланов сопровождается выделением приблизительно 500 ккал тепла на 1 кг образующейся смеси метилхлорсиланов [142]. Избыточное тепло реакции отводят через стенку аппарата или с помощью охлаждаемых водой встроенных трубчатых теплообменных элементов.

Газообразные продукты реакции и непрореагировавший хлорметил поступают в выносной фильтр 3, где от них отделяются мелкие частицы кремнемедной контактной массы. Затем смесь реак-

ционных газов и хлорметила последовательно проходит три конденсатора, охлаждаемые соответственно водой, рассолом и фреоном. Охлаждающим агентом может служить также технологический хлорметил, испаряющийся в межтрубном пространстве конденсаторов [601].

Из приемника 7 конденсат синтеза перекачивается в ректификационную колонну непрерывного действия 10, работающую под давлением; она служит для отделения непрореагировавшего

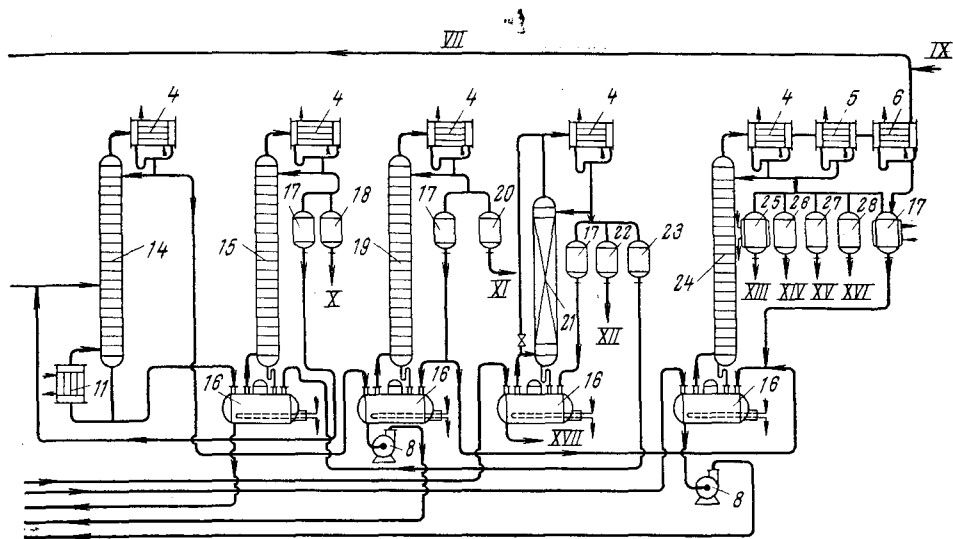


схема производства метилхлорсиланов:

тактная масса; IV — отработанная контактная масса; V — пылеобразная контактная; X — товарный ДМДХС; XI — товарный МТХС; XII — высококипящие примеси; роп $\text{SiCl}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$; XVI — товарный ТМХС; XVII — кубовый остаток; 1 — испаритель; 2 — конденсаторы, охлаждаемые рассолом; 3 — конденсаторы, охлаждаемые фреоном; 4 — подогреватель; 5 — колонна для отделения хлористого метила от смеси метилхлоридов; 6 — колонна для разделения смеси МТХС — ДМДХС; 7 — колонна для укреплении ДМДХС; 8 — приемник товарного ДМДХС; 9 — колонна для укреплении МТХС; 10 — прием-месей и их перегонки; 11 — приемник высококипящих примесей; 12 — приемник фракции ТХС или ДМХС; 13 — приемник товарного МДХС; 14 — приемник азеотропа солом; 15 — холодильник хлорбензола; 16 — абсорбер; 17 — сепаратор; 18 — десор-хлорметила и метилхлорсиланов.

хлорметила от метилхлорсиланов и имеет эффективность порядка 10 теоретических тарелок. Кубовая жидкость, направляемая на разделение в колонну 12, представляет собой смесь метилхлорсиланов, содержащую 1—2% хлорметила.

Абгазы синтеза и ректификации через холодильник 29, охлаждаемый рассолом, поступают в абсорбер 31; абсорбент — хлорбензол [67] поглощает содержащиеся в абгазах хлорметил и метилхлорсиланы; азот, водород, легкие углеводороды и другие газообразные продукты реакции сбрасываются в атмосферу. Насыщенный абсорбент попадает в десорбер 33, где происходит

десорбция хлорметила и метилхлорсиланов за счет подвода тепла в испаритель *II*. В десорбере имеется ректифицирующая часть, позволяющая более полно отделить абсорбент от хлорметила и метилхлорсиланов. Особенность системы абсорбции состоит в том, что абсорбер работает при атмосферном давлении, а десорбер при избыточном давлении 2,7—3,0 кгс/см². Это вызвано тем, что система ректификации метилхлорсиланов работает под атмосферным давлением, а для улучшения условий конденсации легкокипящих десорбируемых продуктов необходимо повысить давление в узле десорбции.

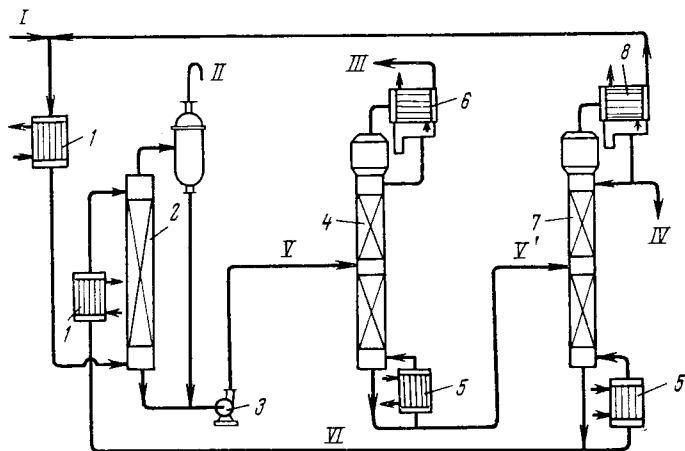


Рис. III-2. Принципиальная схема абсорбции и десорбции хлористого метила при разных давлениях:

I — абгазы после конденсаторов синтеза и ректификации; *II* — неабсорбированные газы, сбрасываемые в атмосферу; *III* — возврат хлорметила на синтез; *IV* — десорбированные метилхлорсиланы на ректификацию; *V*, *V'* — насыщенный сорбент; *VI* — регенерированный сорбент; *1* — холодильники, охлаждаемые рассолом; *2* — абсорбер; *3* — насос; *4* — десорбер, работающий под избыточным давлением 3 кгс/см²; *5* — испарители; *6* — конденсатор хлорметила; *7* — десорбер, работающий при атмосферном давлении; *8* — конденсатор.

Другая схема узла абсорбции — десорбции показана на рис. III-2. От приведенной выше она отличается тем, что десорбция абсорбированных газов проводится при разных давлениях: для хлорметила при избыточном давлении $P = 3$ кгс/см², для метилхлорсиланов — при атмосферном давлении. Это улучшает условия десорбции по сравнению с первым вариантом схемы.

Оптимальный вариант процесса улавливания хлористого метила и метилхлорсиланов из абгазов может быть осуществлен, если применить сжатие смеси хлорметила и хлорсиланов. В этом случае возможна абсорбция при повышенном давлении.

Целесообразно устанавливать два абсорбера — один для абгазов синтеза, другой для абгазов ректификации, учитывая, что синтез проводится при более высоком давлении, чем ректифика-

ция, а количество абгазов синтеза, поступающих на абсорбцию, значительно превышает то, которое приходит с ректификации.

Кроме хлорбензола в качестве абсорбента могут быть использованы кубовые остатки после ректификации метилхлорсиланов.

Предложено также для извлечения метилхлорсиланов и хлористого метила из газов синтеза [67, 282, 287] применять не конденсационный, а абсорбционный метод (рис. III-3) и в качестве абсорбентов использовать углеводороды различных классов и их галоидпроизводные.

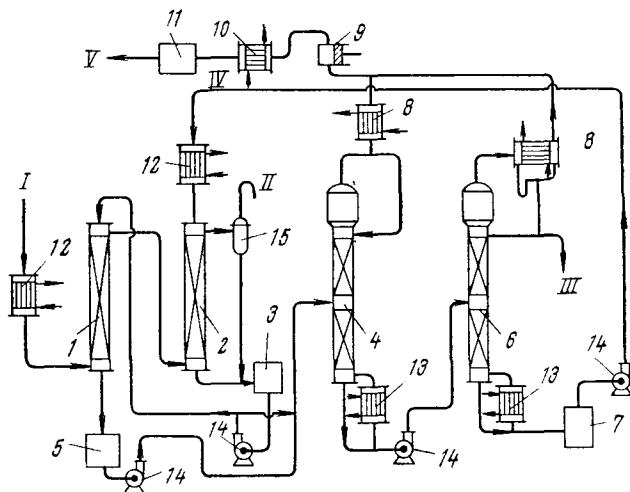


Рис. III-3. Принципиальная схема абсорбционного метода извлечения хлористого метила и метилхлорсиланов из реакционных газов:

I — реакционные газы синтеза; *II* — абгазы в атмосферу; *III* — смесь метилхлорсиланов; *IV* — регенерированный хлорбензол; *V* — возвратный хлорметил; *1* — колонна для абсорбции метилхлорсиланов; *2* — колонна для абсорбции хлорметила; *3* — емкость хлорбензола, насыщенного хлористым метилом; *4* — колонна для десорбции хлористого метила; *5* — емкость насыщенного хлорбензола; *6* — колонна для десорбции метилхлорсиланов; *7* — емкость регенерированного хлорбензола; *8* — дефлегматоры; *9* — компрессор; *10* — конденсатор-холодильник; *11* — емкость хлорметила; *12* — холодильник; *13* — испарители; *14* — насосы; *15* — сепаратор.

Ректификация метилхлорсиланов. Трудность разделения полученной реакционной смеси на индивидуальные компоненты обуславливается следующими двумя причинами. Во-первых, в ее состав входят компоненты, близкие по температурам кипения (см. табл. I.1 III.1, III.2), причем к чистоте выделяемых мономеров предъявляются высокие требования. Во-вторых, такие компоненты, как четыреххлористый кремний и триметилхлорсилан, образуют азеотроп, вследствие чего полное выделение этих компонентов невозможно без применения специальных методов разделения. В связи с указанными обстоятельствами для выделения метилхлорсиланов применяют высокоэффективные колонны, работающие с большими флегмовыми числами.

Масштабы производства метилхлорсиланов позволяют проводить процесс разделения в основном в колоннах непрерывного действия [157, 635]. В настоящее время периодическую ректификацию применяют только в некоторых случаях: для разделения легкокипящих продуктов, так как их довольно мало [462, 603, 604]; для получения небольших партий метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана высокой степени чистоты и для разделения сырцов, получаемых при направленных синтезах.

Выделение метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана. Один из вариантов технологической схемы ректификации метилхлорсиланов приведен на рис. III-1. Исходная смесь из колонны 10 поступает в колонну непрерывного действия 12, где происходит отделение легкокипящих продуктов, включая триметилхлорсилан, от остальной смеси. Обычно на этой стадии применяют колонны с числом тарелок от 100 до 180. Чем больше эффективность колонны, тем меньше МТХС и ДМДХС попадает в дистиллят с легкокипящими продуктами и затем циркулирует в системе разделения легких фракций.

Дистиллят поступает в куб 16 колонны периодического действия 24, служащей для разделения головной фракции. Смесь МТХС, ДМДХС и высококипящих примесей из нижней части колонны 12 перекачивается в колонну 13, где происходит отделение бинарной смеси МТХС — ДМДХС от высококипящих примесей. На этой стадии обычно применяют колонны с числом тарелок от 60 до 100. Пары бинарной смеси МТХС — ДМДХС конденсируются и направляются на разделение в колонну 14. Нижний продукт — высококипящие примеси, содержащие до 35—45 % метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана, насосом 8 перекачиваются в куб 16 колонны периодического действия 21, в которой производится отделение оставшихся МТХС и ДМДХС от высококипящих примесей, а также дистилляция высококипящих фракций, используемых в производстве гидрофобизирующих жидкостей. Фракцию ДМДХС направляют на укрепление в куб 16 колонны периодического действия 15. Промежуточную фракцию возвращают на повторную ректификацию вместе с новой порцией продукта из колонны 13. Высококипящие продукты отбираются непосредственно из куба (минуя колонну) в приемник 22.

В колонне 14 производится разделение бинарной смеси МТХС — ДМДХС. Поскольку разность температур кипения этих компонентов составляет менее 4°, разделение указанной смеси проводят в колоннах с числом тарелок 180—200. В качестве верхнего продукта получают технический МТХС с содержанием основного компонента около 95 %; его направляют в куб 16 колонны периодического действия 19; в качестве нижнего продукта — ДМДХС с содержанием основного компонента не менее 99 %.

Метилтрихлорсилан, выделяемый в колонне 14, может содержать в качестве примесей не только ДМДХС, но и немного легко-

кипящих продуктов (МТХС, ЧХК и МДХС), которые были недостаточно четко отделены в колонне 12. Поэтому из колонны 19 периодического действия последовательно отбирают две фракции: головную, содержащую МТХС и легкокипящие примеси, и фракцию МТХС. Ее направляют на склад готовой продукции, а головную фракцию передают на периодическую ректификацию в куб 16 колонны 24 вместе с легкокипящими продуктами, выделяемыми в колонне 12. Кубовый остаток, представляющий смесь МТХС с ДМДХС, возвращается на ректификацию в колонну 13.

Диметилдихлорсилан является нижним продуктом колонны 14; он содержит примеси МТХС, ЭДХС и органических продуктов. Это товарный продукт, применяемый в тех производствах, на технологический процесс которых не влияет наличие вышеуказанных примесей. Для производств, где предъявляются более высокие требования к чистоте ДМДХС, он подвергается дополнительной очистке в колонне периодического действия 15.

Фракцию ДМДХС, содержащую МТХС, возвращают в колонну 14. Очищенный ДМДХС направляют на склад. Остаток из куба 16 колонны 15 возвращают на ректификацию в колонну 13.

Основные параметры ректификации метилхлорсиланов при непрерывном процессе приведены в табл. III.4, а для колонн периодического действия — в табл. III.5 (N_p — число реальных тарелок).

Разделение смеси метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана с рециркуляцией потоков. Полное разделение бинарной смеси в одном колонном аппарате предпочтительно с точки зрения эффективного использования аппаратуры и минимальных энергетических затрат. Однако практическое осуществление такой схемы встречает некоторые трудности, так как требует четкой стабили-

Таблица III.4. Технологические параметры непрерывной ректификации метилхлорсиланов и характеристика аппаратуры (см. рис. III-1)

Позиция колонны по схеме	Нижний продукт	Верхний продукт	N_p	R	Температура, °C		
					верха колонны	куба	питания
12	МТХС, ДМДХС, высококипящие примеси	Примеси, кипящие до 30 °C, ТХС, ДМХС, МДХС, ЧХК, ТМХС, МТХС	До 180	30—60	49—54	77—79	60—55
13	МТХС, ДМДХС, высококипящие примеси	МТХС, ДМДХС	До 100	6—10	65—70	Около 150	70
14	ДМДХС чистотой 99%	МТХС чистотой 95%	До 200	70—90	65—66	86—90	75—65

Таблица III.5. Технологические параметры периодической ректификации метилхлорсиланов и характеристика аппаратуры (см. рис. III-1)

Позиция колонны по схеме и ее назначение	Отбираемая фракция	Температура, °C		R^*	N_p
		верха колонны	куба		
15, укрепление ДМДХС	Промежуточная ДМДХС	67—70 69—70	80—90 90	45—55 17—20	80—100
19, укрепление МТХС	Промежуточная МТХС	61—65 65—67	80—88 88	50 45—35	80—100
21, выделение ДМДХС и высококипящего остатка из нижнего продукта колонны 13	ДМДХС	До 72	100—145	8—10	36—45
	Промежуточная	80—85	145—155	8—10	
	Высококипящий остаток	—	155—180	0	

* Для сжима легкокипящих компонентов в конце отбора каждой фракции чередуются режимы работы при $R = \infty$ и рабочем значении R .

зации потоков, постоянства состава смеси, тонких методов регулирования. В результате страдает качество одного из продуктов. В частности, для приведенной на рис. III-1 схемы не всегда удает-

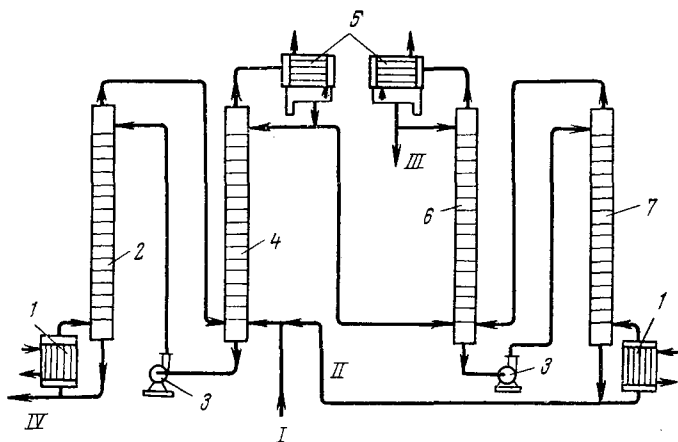


Рис. III-4. Принципиальная схема разделения бинарной смеси МТХС — ДМДХС с рециркуляцией потока:

I — питание; *II* — рециркулирующий поток; *III* — МТХС товарный; *IV* — ДМДХС товарный; 1 — испарители; 2 — колонна для истощивания МТХС; 3 — насосы; 4 — ректификационная колонна для обогащения МТХС; 5 — конденсаторы; 6 — колонна для истощивания ДМДХС; 7 — колонна для обогащения ДМДХС.

ся получить МТХС (дистиллят колонны 14) заданной чистоты. Для дополнительного укрепления МТХС применяют систему ректификации периодического действия.

Более гибкой в практическом отношении является схема с рециркуляцией, приведенная на рис. III-4. Особенность ее со-

стоит в том, что в каждой системе колонн получают только один кондиционный продукт, другой продукт выделяют в виде бинарной смеси, состав которой может меняться в определенных пределах. Это позволяет допускать некоторые колебания как состава питания, так и величин потоков.

Бинарную смесь МТХС и ДМДХС, полученную после отделения низко- и высококипящих примесей, вводят в нижнюю часть колонны 4 вместе с рециркулирующим потоком II. Товарный ДМДХС чистотой 99,5% и выше получают на выходе из испарителя 1 колонны 2; товарный МТХС отбирают после конденсатора 5 колонны 6. Движение материальных потоков ясно из рисунка.

Применение схемы с рециркуляцией позволяет получить МТХС чистотой 99% и выше без дополнительного укрепления в колонне периодического действия. Технологические параметры процесса приведены в табл. III.6.

Таблица III.6. Технологические параметры процесса с рециркуляцией при разделении бинарной смеси МТХС—ДМДХС (см. рис. III-4)

Позиция колонны по схеме	N_p	Температура, °C		R	Ориентировочная чистота продукта, масс, %	
		верха колонны	испарителя		верхнего	нижнего
2	80—100	var	85—90	—	—	99,5 и выше (по ДМДХС)
4	80—100	66—68	var	30—60	—	—
6	80—100	var	79—85	—	—	—
7	80—100	64—65	var	50—80	99 (по МТХС)	—

В схеме с рециркуляцией для разделения бинарной смеси эффективно используются только три колонны: 2, 4 и 6. Эффект разделения, достигаемый в колонне 7, компенсирует все колебания состава исходной смеси и величин материальных потоков. Хотя схема с рециркуляцией как в аппаратурном, так и в энергетическом отношении менее выгодна, чем схема без рециркуляции, она более удобна в эксплуатации и поэтому находит применение при разделении смесей с близкими температурами кипения, когда к чистоте и верхнего, и нижнего продуктов предъявляются высокие требования, а для разделения смеси требуется большое число тарелок. Расчет материальных потоков для схем с рециркуляцией приведен в работе [193].

Выделение диметилдихлорсилана высокой чистоты. Для производства высокомолекулярных силоксановых каучуков требуется ДМДХС высокой чистоты (99,95—99,99%) [82]. Получить столь чистый мономер можно с помощью высокоэффективной ректификации, поскольку технический ДМДХС (чистота 99%

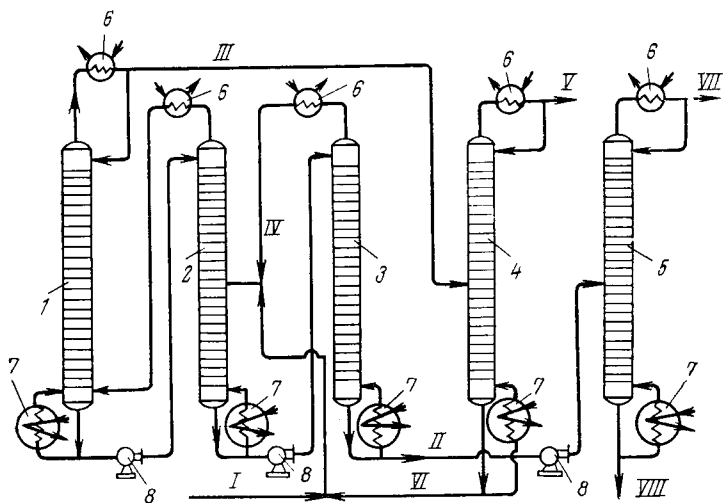


Рис. III-5. Принципиальная схема ректификации технического ДМДХС при получении ДМДХС чистотой 99,99%:

I — исходный технический ДМДХС (99%); *II* — ДМДХС без легкокипящих примесей; *III* — обогащенный МТХС; *IV* — рециркулирующий ДМДХС; *V* — технический МТХС; *VI* — возвратная бинарная смесь МТХС — ДМДХС; *VII* — ДМДХС-ректификат; *VIII* — высококипящие примеси (кубовый остаток); *1* — колонна для обогащения МТХС; *2* — первая колонна для истощивания МТХС; *3* — вторая колонна для истощивания ДМДХС от высококипящих примесей; *6* — конденсаторы; *7* — испарители; *8* — насосы.

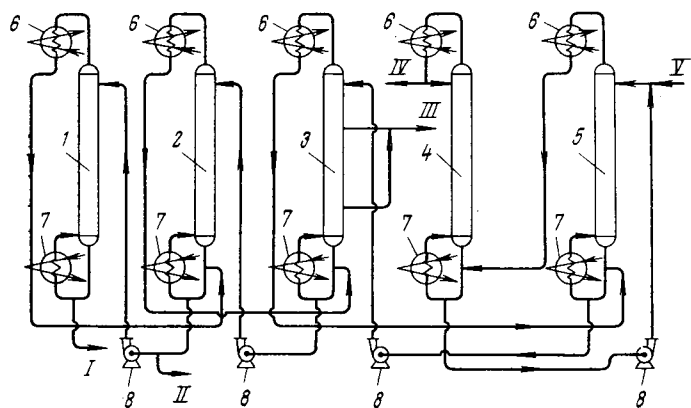


Рис. III-6. Схема ректификации технического ДМДХС с целью получения ДМДХС чистотой 99,99% при более экономичном использовании аппаратуры (без рециркуляции):

I — второй кубовый остаток (высококипящие примеси); *II* — первый кубовый остаток (смесь ДМДХС и ЭДХС); *III* — ДМДХС-ректификат; *IV* — обогащенный МТХС; *V* — технический ДМДХС чистотой 99%; *1* — колонна для отделения ЭДХС от высококипящих примесей; *2* — колонна для истощивания ДМДХС; *3* — колонна для укрепления ДМДХС; *4* — колонна для укрепления МТХС; *5* — колонна для истощивания МТХС; *6* — конденсаторы; *7* — испарители; *8* — насосы.

и выше) содержит близкокипящие примеси МТХС, ЭДХС и др. В отечественном производстве силиконового каучука работает ректификационная система непрерывного действия с высокой разделительной способностью, имеющая свыше 380 ситчатых и колпачковых тарелок.

Принципиальная схема ректификации технического ДМДХС показана на рис. III-5. Колонны 1, 2, 3 последовательно соединены в один агрегат; каждая колонна имеет свой дефлегматор, соединенный с атмосферой, и испаритель. В этой системе происходит отделение ДМДХС от МТХС. Две другие колонны 4 и 5 работают по обычной непрерывной схеме и предназначаются: одна для укрепления МТХС, другая — для отделения ДМДХС от высококипящих примесей (ЭДХС и продуктов гидролиза). Чистый ДМДХС выводят из системы в виде дистиллята.

Поскольку паровые потоки из колонны в колонну передаются в жидком виде, т. е. после их конденсации, энергетические показатели указанной схемы неблагоприятны. Однако благодаря тому, что испаритель каждой колонны работает при давлении, обусловленном сопротивлением только одной колонны, а не цепочки из нескольких последовательно соединенных колонн (незначительное изменение коэффициента относительной летучести), указанная схема позволяет достигнуть высокой степени разделения. Наличие рециркуляции технического диметилдихлорсилана неблагоприятно сказывается на эффективности использования аппаратуры.

Более эффективное использование той же аппаратуры при выделении чистого ДМДХС показано на рис. III-6.

Разделение головной фракции (смесь легкокипящих компонентов, включая ТМХС). Верхний продукт колонны 12 (см. рис. III-1), а также промежуточные фракции из колонн периодического действия, служащих для укрепления МТХС и ДМДХС, представляют собой смесь легкокипящих продуктов. Приведем их ориентировочный состав:

Соединение	%	Соединение	%
ХМ	2—10	ЧХК	3—10
ТМС	До 1	ТМХС	15—40
ТХС	2—15	МТХС	1—10
ДМХС	До 5	ДМДХС	До 2
МДХС	20—35		

Целевыми продуктами в этой смеси являются трихлорсилан, диметилхлорсилан, метилдихлорсилан, триметилхлорсилан и азеотропная смесь ЧХК — ТМХС. Указанные продукты выделяют в колоннах периодического действия, так как они составляют только 15—20% от массы конденсата.

Если на целевые компоненты приходится не более 10—15% общей массы смеси, непосредственное их выделение в чистом виде нецелесообразно. В этих случаях обычно сначала выделяют обо-

гащенные фракции, а затем подвергают их дополнительной ректификации для выделения целевых компонентов.

Разделение легкокипящих продуктов производится в тарельчатой колонне 24 периодического действия. Число тарелок в колонне обычно равно 80—100.

Технологические параметры периодического процесса ректификации смеси легкокипящих продуктов приведены в табл. III.7.

Таблица III.7. Технологические параметры разделения смеси легкокипящих продуктов

Отбираемая фракция или компонент	Температура, °C		R*	Выход фракции, %**
	верха колонны	куба		
Головная фракция перед отбором ТХС или ДМХС, содержащая продукты, кипящие до 31 °C	До 31	60—62	40—70	3—10
Широкая фракция ТХС или ДМХС (концентрат)	31—37	62—68	40—60	6—17
Промежуточная фракция перед отбором МДХС	35—40	68—70	40—50	5—7
МДХС	40—43	70—73	30—40	50—60
Промежуточная фракция перед отбором азеотропа	43—53	73—75	30—40	5—7
Азеотроп	53—55	75—79	40—60	55—65
Промежуточная фракция перед отбором МТХС	55—57	79—82	50—60	9—11
МТХС	57—59	82—90	50—60	45—55

Для отжига легкокипящего компонента в конце отбора каждой фракции чередуются режимы работы при $R = \infty$ и рабочем значении R .

** Выходы промежуточных фракций приведены в процентах от общей загрузки; выход фракции «азеотроп» — в процентах от содержания ЧХК в загрузке; выход фракции МДХС и МТХС — в процентах от содержания компонента в загрузке.

Кубовый остаток состоящий в основном из МТХС, направляют в куб 16 колонны 19 для выделения МТХС. Широкую фракцию ДМХС подвергают повторному разделению на более эффективной аппаратуре. Выход целевых продуктов составляет 45—65 % от содержания в загрузке.

Выделение диметилхлорсилана из широкой фракции. Наибольшие трудности при ректификации связаны с отделением ТХС ($t_{\text{кип}} = 31,8^\circ\text{C}$) и МДХС ($t_{\text{кип}} = 41,7^\circ\text{C}$) от ДМХС ($t_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}$). Поэтому ДМХС выделяют из широкой фракции, называемой концентратом, которую получают в колонне 24. Концентрат содержит от 60 до 90 % ДМХС. Широкую фракцию ДМХС подвергают ректификации в колонне периодического действия эффективностью 60—80 теоретических тарелок при флегмовом числе, равном 50. При этом получают ДМХС чистотой 99,8—99,9 %. Выход целевого продукта составляет 50—90 %.

При разделении концентрата ДМХС получают примерно 10—15% головной фракции, выкипающей до 31 °С; 10—15% промежуточной фракции (31—35 °С) и 10—20% высококипящих компонентов. Все эти продукты возвращают на повторную ректификацию с целью выделения составляющих.

Поскольку в головной фракции содержатся небольшие примеси гидридхлорсиланов, склонных к самовоспламенению при соприкосновении с кислородом воздуха, в соответствующие приемники фракций и линии абгазов подают азот, а перед началом ректификации колонну продувают азотом для удаления указанных продуктов из системы.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗЕОТРОПНЫХ И ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ

Технологические схемы азеотропной ректификации смеси триметилхлорсилана с четыреххлористым кремнием в присутствии ацетонитрила

В рассмотренных ранее схемах ректификации на разных стадиях процесса выделяли ТМХС в смеси с ЧХК, поскольку они образуют азеотропную смесь и не могут быть разделены с помощью простой ректификации. Процесс выделения чистого ТМХС усложняется в случае присутствия различных органических примесей, имеющих близкие температуры кипения с ТМХС и ЧХК (см. табл. III.1). С некоторыми из них ТМХС и ЧХК образуют бинарные азеотропные смеси [564], характеристики которых приведены в табл. III.8.

Таблица III.8. Бинарные азеотропные смеси ТМХС и ЧХК
с органическими продуктами

Компонент «А»	Компонент «Б»	$t_{\text{кип}}$ компо- нента «Б», °С	Содержание компонента «Б» в азеотропной смеси, масс. %	$t_{\text{кип}}$ азео- тропа, °С
Триметилхлорсилан	2-Метилпентан	60,3	30	56,4
	3-Метилпентан	63,2	25	57,3
	Этилиденхлорид	57,4	—	56,0
Четыреххлористый крем- ний	Этилиденхлорид	57,4	36,5	53,0
	Хлороформ	61,3	30	56,0
	Нитрометан	101	6	53,8

Известны методы разделения азеотропных смесей, основанные на изменении давления в системе или применении экстрактивных и азеотропных агентов [96, 208, 328, 355]. В случае смеси ЧХК — ТМХС изменение давления не дает положительных результатов. Поэтому для ее разделения применяют химические методы (см.

гл. III) или азеотропную ректификацию с ацетонитрилом [328], образующим расслаивающиеся азеотропные смеси с обоими компонентами. Характеристики этих смесей приведены в табл. III.9.

Таблица III.9. Составы и температуры кипения азеотропных смесей ТМХС и ЧХК с нитрилами органических кислот

Компонент «А»	Компонент «Б»	$t_{\text{кип}}$ компонента «Б», °С	Содержание компонента «Б» в азеотропной смеси, масс. %	$t_{\text{кип}}$ азеотропа, °С
Триметилхлорсилан	ЧХК	57,6	64,8	54,7
	Акрилонитрил	79,0	7,0	57,0
	Ацетонитрил	81,5	7,4	56,0
Четыреххлористый кремний	Триметилхлорсилан	57,7	35,2	54,7
	Акрилонитрил	79,0	11,0	51,2
	Ацетонитрил	81,5	9,4	49,1
	Пропионитрил	97	8,0	55,6

Разность температур кипения образующихся азеотропов составляет 6,9 °С. При небольшом избытке ацетонитрила по сравнению с его содержанием в азеотропе с четыреххлористым кремнием можно выделить почти чистый триметилхлорсилан. Другим преимуществом является способность азеотропной смеси ЧХК — ацетонитрил расслаиваться в диапазоне концентраций ЧХК от 20 до 80 мол. % с образованием двух слоев. Массовое соотношение слоев при 20 °С примерно 9 : 1. Верхний слой состоит из 70 % ацетонитрила и 30 % ЧХК, нижний — из 97 % ЧХК и 3 % ацетонитрила. Это дает возможность выделить четыреххлористый кремний из нижнего слоя.

Наличие в азеотропной смеси ЧХК — ацетонитрил низкокипящих примесей метилхлорсиланов (ТХС, ДМХС, МДХС и т. д.), содержание которых превышает 0,2 %, приводит к ухудшению ее расслаивания. Поэтому техническую азеотропную смесь подвергают очистке от низко- и высококипящих примесей.

Принципиальная технологическая схема разделения азеотропной смеси, приведенная на рис. III-7, состоит из трех ректификационных колонн. В первой колонне от азеотропной смеси ЧХК — ТМХС отделяют низко- и высококипящие примеси метилхлорсиланов, во второй получают ТМХС, в третьей — ЧХК. Остальные потоки либо являются возвратными, либо направляются на разделение совместно с другими метилхлорсиланами. Добавляемый ацетонитрил составляет 12 % от массы ЧХК в исходной азеотропной смеси.

При ректификации выделяют три фракции. Первую, представляющую собой азеотроп ЧХК с ацетонитрилом, отбирают в интервале температур 49—50 °С в виде паровой фазы, конденса-

Т а б л и ц а III.10. Основные параметры периодического процесса ректификации азеотропа ЧХК—ТМХС и характеристики колонн

Назначение аппарата	Отбираемая фракция	Температура верха колонны, °С	R	N	Выход фракции, % от загрузки каждой колонны
Колонна для отделения низко- и высококипящих метилхлорсиланов от азеотропа	Фракция низкокипящих метилхлорсиланов	До 54	40	50	—
	Чистая азеотропная смесь	54—55	40		—
Колонна для выделения триметилхлорсилана	Азеотроп	49—50	30	50—30	61—55
	Промежуточная фракция	50—57,5	30—40		12,5—7,8
	Товарный ТМХС	57,5	20		18,5—21
Колонна для выделения четыреххлористого кремния	Азеотроп	49—50	30	30	29
	Промежуточная фракция	50—57	30		20
	Товарный ЧХК	57—58	5		43

оксан — от 1,5 до 2%) и следов ЧХК, поступает в колонну 5 для выделения товарного ТМХС в виде дистиллята. Нижним продуктом колонны 4 является четыреххлористый кремний.

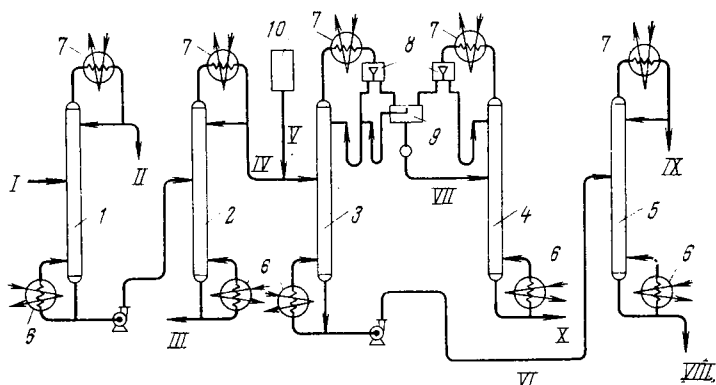


Рис. III-8. Принципиальная схема непрерывной азеотропной ректификации ТМХС и ЧХК в присутствии ацетонитрила:

I — техническая азеотропная смесь; II — низкокипящие метилхлорсиланы; III — высококипящие метилхлорсиланы; IV — чистая азеотропная смесь ЧХК — ТМХС; V — ацетонитрил; VI — технический ТМХС; VII — нижний слой; VIII — кубовый остаток; IX — товарный ТМХС; X — товарный ЧХК; 1 — колонна для отделения низкокипящих примесей; 2 — колонна для выделения чистой азеотропной смеси ЧХК — ТМХС; 3 — колонна для выделения технического ТМХС; 4 — колонна для выделения товарного ЧХК; 5 — колонна для выделения товарного ТМХС; 6 — испарители; 7 — конденсаторы; 8 — автоматические делители флегмы; 9 — флорентийский сосуд; 10 — емкость ацетонитрила.

Основные технологические параметры процесса непрерывной ректификации и характеристики колонн приведены в табл. III.11. Процесс азеотропной ректификации смеси ЧХК — ТМХС в присутствии ацетонитрила подробно изучен в работах [100, 102, 427]. Наибольшую трудность для разделения представляет область низких концентраций ТМХС.

Таблица III.11. Основные параметры процесса непрерывной ректификации азеотропа ЧХК—ТМХС в присутствии ацетонитрила и характеристики колонн

Назначение колонны	Температура, °C		R	N	Примечание
	верха	низа			
Отделение низкокипящих примесей от азеотропа	32—41	55—60	100	60	—
Выделение чистого азеотропа ЧХК—ТМХС	54—55	63—67	25	40	Выход чистого азеотропа составляет около 85% от его содержания в техническом азеотропе
Выделение технического ТМХС	49—50	68—70	50—55	50	Выход ТМХС составляет около 90% от массы ТМХС в питании
Выделение ЧХК	49—50	59—60	20—25	50	Выход ЧХК составляет около 95% от массы ЧХК
Выделение товарного ТМХС	58—59	80	10—15	30	—

Несмотря на простоту аппаратного оформления, процесс азеотропной ректификации пока не нашел применения в промышленности из-за сильной коррозионной активности среды по отношению к обычным конструкционным сталям. Коррозия сопровождается образованием осадка, который забивает насадку и другие контактные устройства, а также затрудняет работу теплообменной и конденсационной аппаратуры.

Разделение смесей метилхлорсиланов с помощью экстрактивных агентов

Для разделения бинарных смесей МТХС — ДМДХС и ЧХК — ТМХС был предложен метод экстрактивной ректификации, основанный на изменении движущей силы процесса в присутствии специально подобранных веществ: динитрилов карбоновых кислот [354], галоидпроизводных углеводов, карбонатов, простых и сложных эфиров или кремнийорганических соединений [208—210, 295, 355].

Поскольку эффективность предложенных экстрактивных агентов невелика и вследствие того что для разделения указанных смесей необходима достаточно эффективная аппаратура, метод экстрактивной ректификации метилхлорсиланов пока еще не получил промышленного развития.

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Удаление органических примесей

В тех случаях когда смесь метилхлорсиланов содержит значительное количество органических примесей, мешающих выделению чистого ДМХС, предложено перед ректификацией обрабатывать головные фракции метилхлорсиланов безводным хлористым водородом [357]. Параметры такого процесса могут меняться в широких пределах в зависимости от условий, обеспечивающих образование смеси, содержащей не менее 0,01 части HCl на 1 часть метилхлорсиланов. Жидкие метилхлорсиланы, свободные от примесей углеводородов, подвергают дальнейшей ректификации с целью выделения ДМХС и других мономеров.

Химические способы очистки диметилдихлорсилана

Для получения полиорганосилоксановых жидкостей и каучуков необходим диметилдихлорсилан, содержащий не более десятых, а иногда и сотых долей процента примесей других метилхлорсиланов, главным образом МТХС и ЭДХС. Температура кипения первого из них на 3,9 °C ниже, а второго примерно на 5 °C выше температуры кипения ДМДХС. Поэтому наряду с ректификацией существенное значение приобретают химические способы очистки ДМДХС.

Химические методы очистки могут быть основаны на превращении всех компонентов смеси в легкоразделяемые соединения, на избирательности реакций примесей, либо на разнице в скоростях реакций органохлорсиланов различной функциональности. Обычно эти методы применяют для удаления примесей, содержание которых не превышает 5% (при более высоком содержании непропорционально увеличиваются потери основного продукта).

Очистка с предварительным превращением компонентов в легкокоразделяемые соединения. Метод основан на полном превращении всех компонентов смеси в соответствующие фторпроизводные [330, 412], эфиры [314, 488, 559] или метилсилилацетаты, имеющие значительно различающиеся температуры кипения.

Метилхлорсиланы переводят в соответствующие фторпроизводные путем взаимодействия с безводным фтористым цинком.

Температуры кипения получаемых соединений более значительно отличаются одна от другой по сравнению с исходными метилхлорсиланами:

	$t_{\text{кип}}$, °C
Метилтрифторсилан . . .	—30,2
Диметилфторсилан . . .	—9
Триметилфторсилан . . .	+16,4
Метилдифторсилан . . .	—35,6 [595]

Вследствие этого они могут быть разделены ректификацией. Недостаток указанного метода состоит в его многостадийности и сильной агрессивности фтористого водорода, выделяющегося при гидролизе фторпроизводных органосиланов, являющемся составной частью производства полисилоксановых масел.

Разделение органохлорсиланов путем перевода в эфиры заключается в обработке смеси при определенных условиях безводными алифатическими спиртами, предпочтительно пропанолом и бутанолом.

В результате все органохлорсиланы образуют полностью замещенные эфиры, которые легко разделить ректификацией в колоннах невысокой эффективности (4—5 теоретических тарелок) при флегмовом числе, равном 4—5. Температуры кипения этих эфиров приведены в табл. III.12.

Т а б л и ц а III.12. Температуры кипения метилалкоксиланов

Эфир	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °C
Тетраметоксисилан	121—122
Метилтриметоксисилан	57,2
Диметилдиметоксисилан	—
Триметилметоксисилан	57,2
Тетраэтоксисилан	165,5
Метилтриэтоксисилан	151
Диметилдиэтоксисилан	110—111 (при 749 мм рт. ст.)
Триметилэтоксисилан	75—76 (при 745 мм рт. ст.)
Тетрабутоксисилан	273—277
Метилтрибутоксисилан	236—239
Диметилдибутоксисилан	186—188
Триметилбутоксисилан	124—126
Тетраизобутоксисилан	255—258
Метилтриизобутоксисилан	87,5—88,5 (при 5 мм рт. ст.)
Триметилизобутоксисилан	114
Метилтрифеноксисилан	275 (при 100 мм рт. ст.)
Диметилфеноксисилан	206 (при 100 мм рт. ст.)
Триметилфеноксисилан	177
Тетрафеноксисилан	408

Этерификация метилхлорсиланов пропиловым и бутиловым спиртами дает выход эфиров, составляющий 70—80% от теоретического. После разделения эфиры можно вновь перевести в

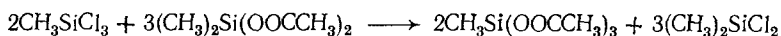
органохлорсиланы действием хлорангидридов органических кислот и получить таким способом довольно чистые метилхлорсиланы.

При обработке смеси органохлорсиланов фенолом также образуются высококипящие полностью замещенные эфиры (см. табл. III.12), которые можно разделить дистилляцией. Одно из преимуществ данного метода состоит в том, что в присутствии небольших количеств полярных солей $AlCl_3$ и $FeCl_3$ феноксипроизводные способны вступать в реакцию обмена с алкилхлорсиланами, отдавая феноксигруппу и получая хлор [488]. Это позволяет осуществить непосредственное получение необходимых органохлорсиланов.

Недостатками большинства предложенных химических методов очистки являются: во-первых, потребность применения вакуумной дистилляции и более высокотемпературного теплоносителя, так как температуры кипения эфиров и метилсилилацетатов значительно выше температур кипения исходных хлорсиланов, и, во-вторых, необходимость регенерации выделенных производных в соответствующие хлорсиланы.

Очистка, основанная на избирательности реакций примесей. В то время как МТХС избирательно реагирует, образуя высококипящие соединения, ДМДХС практически не вступает в реакции и может быть выделен посредством дистилляции или ректификации. Для этой цели применяют обработку смесей метилхлорсиланов диметилдиацетоксисиланом [320, 638], метилформамидом и диметилформамидом [347], гидроокисями щелочных металлов [339] и окисью три(диметиламино)фосфина [359].

Обработка смесей МТХС — ДДХС диметилдиацетоксисиланом основана на замещении атомов хлора в МТХС на ацетоксигруппу с образованием высококипящего соединения. ДМДХС в реакцию не вступает; в результате обменной реакции образуется дополнительное количество ДМДХС по схеме



Рекомендуется брать диметилдиацетоксисилан с небольшим избытком против стехиометрического по отношению к МТХС. Катализатором реакции является этаноламинтриацетат. Диметилдихлорсилан из смеси выделяют ректификацией.

При разделении МТХС и ДМДХС с помощью формамида или диметилформамида используется способность МТХС к образованию с указанными амидами нелетучих кристаллических комплексных соединений, имеющих общую формулу вида $R_nSiCl_{4-n} \cdot mHCON(R')_2$ (где n — число радикалов R , $m = 2, 3, 4$), в то время как ДМДХС таких комплексов не образует.

В качестве комплексообразующего агента, который регенерируется в процессе последующего разделения, предложено использовать окись три(диметиламино)фосфина [359], образующего комплексное соединение $RSiCl_3 \cdot 2O=P-N(CH_3)_2)_3$. Реакция протекает в среде инертного растворителя (гексан, гептан, октан,

изооктан, циклогексан, петролейный эфир, циклопентан, метилциклогексан) в течение 1—3 ч при температурах от —30 до 20 °С, при которых устойчив образующийся комплекс. Кристаллический осадок отфильтровывают после охлаждения. Фильтрат направляют в ректификационную колонну, где выделяется очищенный ДМДХС. Осадок разлагают при нагревании на МТХС и фосфин, который возвращают в цикл. Процесс многостадийный, так как при однократной обработке не удается полностью разделить смесь хлорсиланов.

Применение гидроокисей щелочных металлов для разделения хлорсиланов основано на том, что высокохлорированные органохлорсиланы образуют соли, в то время как диорганодихлорсиланы остаются без изменения и могут быть выделены из раствора дистилляцией. Недостаток этого метода заключается в низком выходе чистого продукта и в том, что образующиеся соединения не находят применения.

Способы, основанные на неодинаковых скоростях реакций органохлорсиланов различной функциональности. Относительная скорость гидролиза органотрихлорсиланов при температуре —20 °С в среде органического растворителя (диоксана) на несколько порядков превышает скорость гидролиза диорганодихлорсиланов [356], это видно из следующих данных:

Соединение	Относительная скорость гидролиза
CH_3SiCl_3	0,59
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	1,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	2,1
$\text{N}=(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$	120
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,00006
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	Меньше, чем у $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

Данное свойство использовано в способах разделения смеси МТХС — ДМДХС [323], сущность которых состоит в гидролизе смеси раствором воды в органическом растворителе, растворяющем как воду, так и хлорсиланы. В этих условиях ДМДХС почти не гидролизуются. Лучшие выходы ДМДХС получают при температуре гидролиза от —40 до 30 °С. При более высоких температурах возрастает скорость реакции гидролиза диорганодихлорсилана и выход его уменьшается.

Другой способ разделения [351] основан на том, что скорости взаимодействия хлорсиланов со спиртами неодинаковы. Чем больше содержание галогена в органохлорсилане, тем выше скорость реакции. Для частичной этерификации применяют следующие спирты: *n*-бутанол, вторичный бутанол, кротилловый, бутандиол-1,3, бутандиол-1,4. Изобутанол и гександиол-2,5 дают худшие результаты.

Однократное взаимодействие спирта с хлорсилановой смесью обеспечивает чистоту ДМДХС, выделяемого при последующей

ректификации, составляющую 99,5—99,7%. Средний выход ДМДХС равен 80% от его содержания в исходной смеси.

Способы отделения этилдихлорсилана. Очистка ДМДХС от этилдихлорсилана основана на окислении по связи Si—H [310, 353] с последующим переводом полученного продукта в соединение с высокой температурой кипения. Метод очистки от водородсодержащего компонента с помощью окисляющих агентов, таких, как хромилхлорид, перманганилхлорид, хлорид ртути, окись серебра, окись ртути и др., и последующей обработки полученного кремнийорганического соединения ортофосфорной кислотой рекомендуют применять при концентрации водородсодержащего не более 0,5%, а ТХС и ЧХК — не более 0,2%. При большем содержании примесей выход ДМДХС падает [353].

Известен метод каталитического окисления этилдихлорсилана перманганатом калия (не более 2%) в присутствии смеси триэтиламина и однохлористой меди (не более 2%), платинохлористоводородной кислоты (не более 0,44%), или перекисью бензоила при нагревании до 60—80 °С в течение 4 ч [310]. ДМДХС выделяют из окисленной смеси ректификацией. Концентрация ЭДХС уменьшается приблизительно на порядок. Выход ДМДХС составляет 80—85% от его содержания в исходной смеси.

В одном из патентов [370] в качестве окислителя предлагается применять галогены (хлор или бром), которые переводят водородсодержащие органохлорсиланы в более высокогалогидированные соединения, а полученную смесь метилхлорсиланов без дополнительного разделения использовать для производства полимеров.

Недостаток предложенного способа очистки состоит в том, что наличие водородсодержащей примеси, переведенной в высокогалогидированное соединение и оставшейся в растворе в виде трифункционального хлорсилана, а также присутствие элементарного хлора не позволяют использовать смесь для получения силоксановых полимеров методом поликонденсации. Трифункциональные примеси снижают физико-механические показатели и термостойкость силоксановых полимеров, а присутствие хлора вызывает коррозию аппаратуры.

Эти недостатки устранены в другом способе очистки [307], сущность которого состоит в том, что исходный ДМДХС с примесями водородсодержащих хлорсиланов обрабатывают газообразным хлором при пониженной температуре (0 °С) и выдерживают при комнатной температуре. Для удаления избытка хлора полученную смесь подвергают взаимодействию (при комнатной температуре) с непредельными органохлорсиланами, например с метилвинилдихлорсиланом или кубовым остатком ректификации метилвинилдихлорсилана, содержащими винильные группы в мольном соотношении $\text{Cl}_2:\text{МВДХС} = 1 : m$ (где $m = 2, 3, 4$). Затем проводят выделение диорганодихлорсилана из реакционной смеси путем ректификации.

В отечественной промышленности химические способы очистки ДМДХС не нашли применения. Чистый ДМДХС выделяют с помощью высокоэффективных ректификационных колонн.

Очистка триметилхлорсилана от четыреххлористого кремния

Химические методы переработки азеотропной смеси. Выделить ТМХС из азеотропной смеси можно полным или частичным гидролизом смеси. Методы полного гидролиза предусматривают перевод ТМХС в гексаметилдисилоксан (ГМДС) путем обработки азеотропной смеси большими объемами воды с последующим промыванием продукта гидролиза 50%-ным раствором едкого натра [317, 337, 362].

Из масляного слоя ГМДС и тетракистриметилсилоксилан выделяют дистилляцией. Выход ГМДС составляет 51 %. Недостатком метода является образование тяжелого геля, который трудно поддается обработке раствором едкого натра и переходит в жидкое состояние. Для повышения выхода ГМДС и замедления образования геля гидролиз азеотропной смеси можно проводить водным раствором едкого натра (20—30 %) [429]. При этом молярное соотношение ионов натрия и хлора в начале образования геля двуокиси кремния должно составлять 2,2—2,3. Максимальный выход ГМДС достигает 70—80 %.

Гидролиз азеотропной смеси можно проводить в органическом растворителе [360]. Для выделения ГМДС из продукта гидролиза применяют дистилляцию в присутствии водяного пара. Выход ГМДС составляет 65—70 %.

Методы частичного гидролиза основаны на неодинаковых скоростях гидролиза органохлорсиланов различной функциональности [323, 356, 366].

Для осуществления эффективного гидролиза полифункциональных примесей необходимы гомогенные условия, которые создаются в присутствии растворителя — диоксана, тетрагидрофурана и др. Реакцию гидролиза проводят путем медленного добавления воды в растворителе к смеси хлорсиланов; температура раствора находится в интервале от —40 до 30 °С. Иногда для лучшей гомогенизации исходную смесь хлорсиланов предварительно смешивают с растворителем. Количество воды, необходимое для гидролиза, равно 0,2—0,9 моля на каждую связь Si—Cl в ЧХК или МТХС. Количество растворителя может составлять от 1,14 до 50 молей на моль воды. Выход ТМХС составляет примерно 80—85 %. Содержание полифункциональных примесей в ТМХС, полученном после дистилляции его из продукта реакции, достигает 1—5 %.

Разделить азеотропную смесь, содержащую ЧХК, можно также путем обработки ее соединениями, образующими с ЧХК твердые комплексы.

В качестве таких соединений предложены третичные амины алифатического ряда (3-метиламин, 3-этиламин) и ненасыщенные соединения гетероциклического ряда (пиридин, 3-метилпиридин, 4-метилпиридин, 4-(5-нонилпиридин), феназин, хинолин [349, 379], амиды (формаид, диметилформаид) [347] и некоторые галлоидпроизводные металлов: магния, алюминия, цинка, олова, ртути [380].

Комплексы нерастворимы в хлорсиланах и могут быть отделены от не вступивших в реакцию хлорсиланов фильтрацией, декантацией или дистилляцией. Выход очищенного ТМХС невелик и составляет около 30% [380]. Кроме того, однократная обработка смеси хлорсиланов не всегда приводит к полному отделению полифункциональных примесей.

Рядом авторов предложены методы разделения азеотропной смеси ТМХС — ЧХК путем перевода ее компонентов во фторпроизводные [315, 330, 361, 369, 532]. Температуры кипения метилфторсиланов отличаются одна от другой более значительно, чем у метилхлорсиланов: (четырефтористый кремний минус 65 °С; триметилфторсилан — плюс 17 °С). Метилфторсиланы находят самостоятельное применение в производстве кремнийорганических продуктов.

Наибольшее число методов разделения азеотропной смеси ТМХС — ЧХК основано на ее этерификации различными соединениями (фенолом, окисью этилена, низшими спиртами алифатического ряда).

При этерификации азеотропной смеси фенолом [319, 331, 488, 579] образуются высококипящие соединения, которые легко разделить дистилляцией. Выделяющийся при реакции хлористый водород не вступает в побочные реакции с фенолом.

Триметилфеноксисилан, отогнанный из реакционной массы, может быть переведен в ГМДС путем обработки его разбавленной соляной кислотой с последующей нейтрализацией щелочью. В свою очередь, ГМДС может быть переведен в ТМХС путем обработки серной кислотой и хлористым аммонием [4].

Метод этерификации азеотропной смеси ТМХС — ЧХК окисью этилена [313] позволяет перевести ТМХС и ЧХК в триметил-2-хлорэтоксисилан ($t_{\text{кип}} = 131\text{—}134\text{ }^{\circ}\text{C}$) и тетра-2-хлорэтоксисилан ($t_{\text{кип}} = 184\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $P = 5\text{ мм рт. ст.}$).

Реакция проходит при нормальном давлении и температуре 65—85 °С. Получить ТМХС и ЧХК в чистом виде можно путем обработки полученных после разделения эфиров хлорангидридами органических кислот, например хлористым бензоилом.

Существенным преимуществом данного метода является то, что отсутствует выделение хлористого водорода.

Из алифатических спиртов были испытаны метиловый, этиловый, пропиловый и бутиловый [314, 559]. Существенным недостатком полной этерификации метилхлорсиланов алифатическими спиртами является то, что избыточный спирт, остающийся всегда

в продукте реакции, образует с триметилалкоксисиланом азеотропную смесь [4, 310, 562], свойства которой приведены в табл. III.13 (n_D^{20} — показатель преломления).

Таблица III.13. Характеристика азеотропных смесей алифатических спиртов с триметилалкоксисиланом

Замещенный эфир	Спирт	$t_{\text{кип}}$ азеотроп- ной смеси, °C	n_D^{20}	Содержание спирта в смеси, %
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	CH_3OH	50	1,3637	14—16
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	66	1,3729	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	111	1,3963	40—44

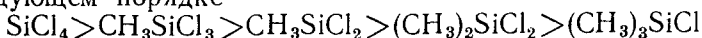
При этерификации алифатическими спиртами имеют место побочные реакции между спиртом и хлористым водородом. При этерификации метиловым и этиловым спиртами массы побочных продуктов достаточно велики, а при этерификации пропиловым, бутиловым и изобутиловым спиртами — незначительны.

Продукты этерификации разделяют путем дистилляции или ректификации в зависимости от применяемого спирта, поскольку разница температур кипения алкоксипроизводных зависит от спиртового радикала [4, 28, 90, 310, 314, 350, 559, 562] (см. табл. III.12).

При этерификации смеси метилхлорсиланов метиловым спиртом выход эфиров составляет 40% [28], этиловым спиртом — 60—75%, бутиловым спиртом — 70—80% [314]. Метилалкоксисиланы, получаемые в результате полной этерификации смеси хлорсиланов и последующего разделения продукта реакции, используют для получения различных олигосилоксанов. Метод частичной этерификации алифатическими спиртами нашел основное применение для разделения азеотропной смеси ЧХК — ТМХС [28, 90, 351, 386].

Метод частичной этерификации алифатическими спиртами позволяет отделять ТМХС не только от ЧХК, но и от других метилхлорсиланов (МДХС, ДМДХС), которые в тех или иных долях присутствуют в технической азеотропной смеси, получаемой при ректификации смеси метилхлорсиланов.

Активность компонентов смеси метилхлорсиланов в реакции частичной этерификации алифатическими спиртами снижается в следующем порядке



При этерификации получают не только продукты частичной этерификации ЧХК и МТХС, но и конечные продукты реакции — тетраалкоксисилан и метилтриалкоксисилан; МДХС и ДМДХС образуют лишь продукты частичной этерификации; ТМХС взаи-

модельствует со спиртом очень слабо. Если брать спирт в минимальном количестве, необходимом для замещения хлора в соединениях, подлежащих отделению от ТМХС, то последний в реакцию со спиртом практически не вступает.

Процесс выделения ТМХС из азеотропной смеси или технической фракции «азеотроп» проводят в одну или две стадии в зависимости от содержания ТМХС в смеси. При содержании ТМХС в смеси свыше 50% отделение примесей проводят в одну стадию, а при 50% и менее — в две стадии. Каждая стадия выделения состоит из двух узлов: этерификации и ректификации продукта реакции.

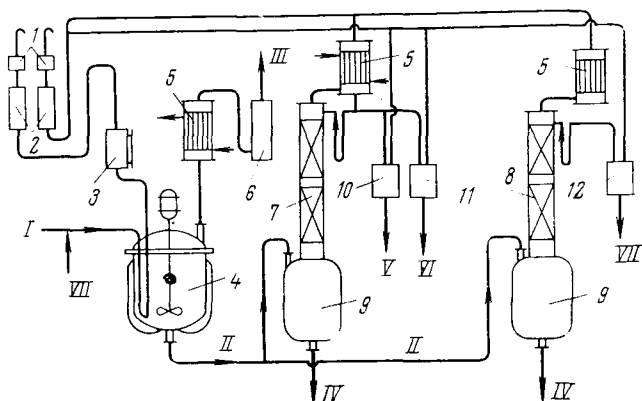


Рис. III-9. Принципиальная схема периодического процесса выделения ТМХС из азеотропной смеси методом частичной этерификации алифатическими спиртами:

I — сырье (азеотропная смесь или ТМХС-сырец); *II* — продукт частичной этерификации; *III* — хлористый водород в систему улавливания; *IV* — продукты частичной этерификации; *V* — головная фракция ТМХС; *VI* — чистый ТМХС; *VII* — ТМХС-сырец на повторное выделение; *1* — огнепреградители; *2* — поглотители влаги; *3* — мерник; *4* — реактор; *5* — конденсаторы; *6* — изотемпературная ловушка; *7* — первая ректификационная колонна; *8* — вторая ректификационная колонна; *9* — кубы; *10* — приемник головной фракции; *11* — приемник чистого ТМХС; *12* — приемник ТМХС-сырца.

Принципиальная схема *периодического процесса* выделения ТМХС из азеотропной смеси путем частичной этерификации приведена на рис. III-9. Исходную азеотропную смесь загружают в реактор 4. При интенсивном перемешивании смеси в реактор медленно приливают из градуированного мерника 3 столько спирта, сколько необходимо для полного удаления примесей. По окончании подачи спирта реакционную смесь нагревают до 50—60 °С и выдерживают при этой температуре до прекращения выделения хлористого водорода, который через конденсатор 5 и ловушку 6 направляют в отделение улавливания.

Продукт частичной этерификации после охлаждения до 30 °С направляют в куб 9 ректификационной колонны 7, где ТМХС отделяется от высококипящих продуктов этерификации.

Эффективность колонны и флегмовые числа при отборе дистиллята зависят от применяемого спирта. При бутиловом и изобутиловом спиртах эффективность колонны 7 составляет 10, а при этиловом спирте — 20 теоретических тарелок.

Если выделение ТМХС проводят в две стадии, в реактор 4 загружают азеотропную смесь с содержанием ТМХС менее 50%.

Из мерника 3 вводят дозу спирта, позволяющую удалить только часть примесей — те, которые имеют наибольшую функциональность. После ввода спирта и удаления хлористого водорода реакционную смесь подают на ректификацию в куб 9 ректификационной колонны 8, где при атмосферном давлении ТМХС-сырец отделяется от высококипящих продуктов частичной этерификации.

Разделительная способность колонны 8 равна 10 теоретическим тарелкам. Полученный на первой стадии ТМХС-сырец (линия VII) возвращают в реактор 4 на вторую стадию этерификации для полного удаления примесей. Полученную реакционную массу направляют в куб 9 ректификационной колонны 7, дистиллятом которой являются головная фракция (приемник 10) и фракция чистого ТМХС (приемник 11). Параметры процесса ректификации при разных составах смеси, числе стадий и применяемых спиртах даны в табл. III.14.

Таблица III. 14. Параметры процесса ректификации продукта частичной этерификации азеотропной смеси алифатическими спиртами

Назначение процесса	Получаемый продукт	Бутанол, изобутанол			Этанол		
		температура при 760 мм рт. ст., °C		R	температура при 760 мм рт. ст., °C		R
		верха колонны	куба		верха колонны	куба	
Первая стадия Выделение ТМХС-сырца	ТМХС-сырец Кубовый остаток	50—62 —	До 150 Свыше 150	5—6	50—62 —	До 120 Свыше 120	5—6
Вторая стадия (или первая при одностадийном процессе)							
Выделение чистого ТМХС	Головная фракция ТМХС Чистый ТМХС Кубовый остаток	До 57 — 57—58	До 75 75—190 Свыше 190	10—15 5—6	До 57 — 57—58	До 70 70—130 Свыше 130	10—15 5—20

Расход спирта g_c , необходимый для этерификации примесей, определяют по формуле

$$g_c = \frac{K(x_a - 32,63)g_a}{35,46 \left(\frac{100 - w}{M_c} + \frac{2w}{M_w} \right)} \quad (\text{III}, 1)$$

где x_a — содержание хлора в азеотропной смеси, %; g_a — масса или расход смеси, кг/ч или кг; ω — содержание воды в спирте, %; M_c — мольная масса спирта; M_w — мольная масса воды; K — эмпирический коэффициент.

Оптимальные значения коэффициента K приведены в табл. III.15.

Таблица III.15. Значения коэффициента K для расчета массы спирта, используемого при этерификации

Спирт	Бинарная смесь ТМХС и ЧХК			Техническая фракция «азеотроп»		
	одна стадия	две стадии		одна стадия	две стадии	
		I	II		I	II
Этиловый (абсолютированный ректификат, технический)	0,7—0,8	0,4	0,7—0,8	1,0—1,2	0,5	1,0—1,2
Бутиловый, изобутиловый, пропиловый и др.	0,5—0,6	0,4	0,5—0,6	1,0—1,1	0,4—0,5	0,9—1,1

При применении изобутилового и бутилового спиртов выход чистого ТМХС составляет в среднем 80% от содержания его в азеотропной смеси. В случае этилового спирта выход ТМХС снижается примерно на 10%, так как этанол частично вступает в реакцию с ТМХС и в то же время в большей степени, чем другие спирты (бутиловый, изобутиловый и т. п.), реагирует с хлористым водородом.

В настоящее время *непрерывный процесс* выделения ТМХС методом частичной этерификации осуществлен лишь в лабораторном масштабе [92]: принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. III-10.

Исходная азеотропная смесь поступает в верхнюю часть реактора 1, сюда же подается спирт, который вводится в четырех точках по высоте аппарата. Таким образом, верхняя часть реактора является этерификатором. Нижняя часть реактора выполняет роль десорбера избыточного хлористого водорода, который удаляется из системы через конденсатор 7; продукты этерификации выводят из нижней части реактора. Температура в десорбере равна 60—70 °С.

При непрерывном процессе избирательность компонентов азеотропной смеси проявляется в том случае, если по высоте реактора поддерживается определенное соотношение между спиртом, вводимым в зону реакции, и полифункциональными примесями, подлежащими отделению от ТМХС. В верхней части реактора это соотношение должно быть в несколько раз меньше, чем внизу. Поэтому азеотропную смесь вводят в верхнюю часть реактора,

а спирт посекционно, при равных скоростях. Число секций в этерификаторе не должно быть менее четырех. При этом отношение числа молей спирта к числу связей Si—Cl в примесях для верхней части этерификатора составляет от 0,25 до 0,3, для нижней — от 1,0 до 1,2. Общий расход спирта на этерификацию определяют по уравнению (III.1). Скорость ввода азеотропной смеси составляет в среднем 3000 кг/ч на 1 м² сечения реактора.

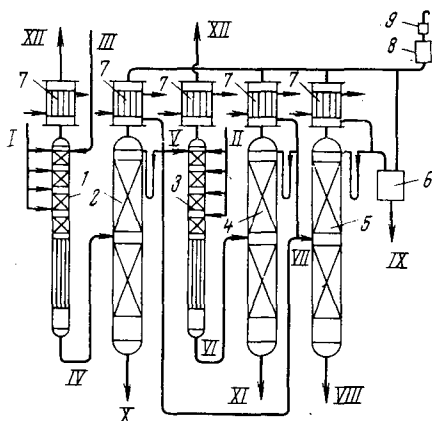


Рис. III-10. Принципиальная схема непрерывного процесса выделения ТМХС из азеотропной смеси методом частичной этерификации алифатическими спиртами:

I — спирт в реактор 1; *II* — спирт в реактор 3; *III* — азеотропная смесь; *IV* — продукт первой стадии этерификации; *V* — ТМХС-сырец; *VI* — продукт второй стадии этерификации; *VII* — технический ТМХС; *VIII* — чистый ТМХС; *IX* — головная фракция; *X* — кубовый остаток первой стадии; *XI* — кубовый остаток второй стадии; *XII* — хлористый водород; 1 — реактор первой стадии; 2 — ректификационная колонна первой стадии; 3 — реактор второй стадии; 4 — ректификационная колонна для отделения хлорэфиров ортокремневой кислоты; 5 — ректификационная колонна для выделения чистого ТМХС; 6 — приемник головной фракции; 7 — конденсаторы; 8 — поглотитель влаги; 9 — огнепреградитель.

Освобожденный от хлористого водорода продукт частичной этерификации из реактора 1 поступает в ректификационную колонну 2, снизу которой отбирают смесь хлорэфиров ортокремневой кислоты, а сверху — технический ТМХС, который затем направляют в колонну 5 для дальнейшей очистки. Из нижней части колонны отбирают чистый ТМХС, из верхней — головную фракцию, содержащую примеси органических соединений.

При двухстадийном выделении ТМХС вначале в реакторе 1 этерифицируют только часть примесей. Продукт первой стадии этерификации из реактора поступает на ректификацию в колонну 2, где отделяют высококипящие хлорэфиры ортокремневой кислоты от ТМХС-сырца.

ТМХС-сырец направляют на вторую стадию этерификации — в реактор 3 для полного связывания полифункциональных примесей.

Реакционная масса со второй стадии этерификации поступает на ректификацию в колонны 4, 5, где выделяется чистый ТМХС.

Чистота ТМХС, выделяемого из азеотропной смеси методом частичной этерификации, составляет 99,0—99,8%. В ТМХС полностью отсутствуют примеси ЧХК и метилхлорсиланов и есть лишь небольшие количества (от 0,2 до 1%) примесей органических соединений, являющихся результатом побочных реакций между хлористым водородом и спиртом.

Головные фракции ТМХС, содержащие наибольшую массу органических примесей, накапливают и подвергают повторной ректификации с целью выделения чистого ТМХС.

Кубовые остатки обеих стадий ректификации представляют собой продукты частичной этерификации ЧХК и метилхлорсиланов и могут быть использованы для различных целей в зависимости от примененного при этерификации спирта (получение гидрофобизирующих составов, этилсиликата и т. д.) [290].

РАЗЛИЧНЫЕ СХЕМЫ РЕКТИФИКАЦИИ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Опубликованные в литературе схемы ректификации метилхлорсиланов отличаются одна от другой последовательностью выделения отдельных компонентов или рабочими параметрами процесса.

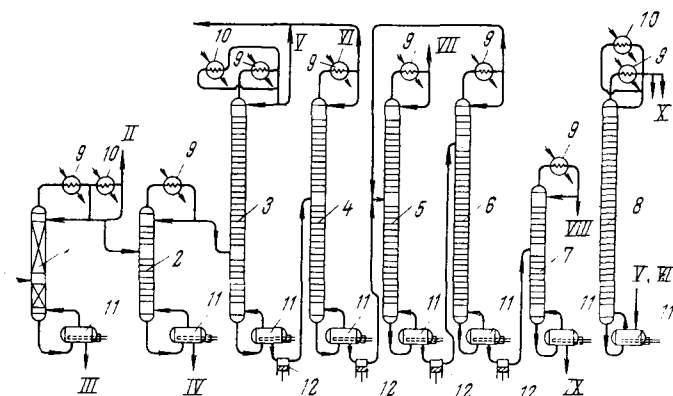


Рис. III-11. Принципиальная схема разделения смеси метилхлорсиланов для получения МТХС, ТХС, МДХС, ТМХС чистотой 99% и ДМДХС чистой 99,9%:

I — исходная смесь метилхлорсиланов; II — хлорметил; III — кубовый остаток колонны 1; IV — кубовый остаток колонны 2; V — головные фракции; VI — смесь ЧХК и ТМХС; VII — товарный МТХС; VIII — товарный ДМДХС; IX — высококипящие примеси; X — товарные продукты с периодической ректификации (ТХС, МДХС, ТМХС); 1 — колонна для отделения высококипящих компонентов (температура кипения выше 70 °C); 2 — колонна для окончательного отделения высококипящих примесей от ДМДХС и легкокипящих компонентов; 3 — колонна для выделения головной фракции; 4 — колонна для отделения ЧХК и ТМХС от бинарной смеси МТХС — ДМДХС; 5 — колонна для выделения МТХС; 6 — колонна для выделения ДМДХС; 7 — колонна для выделения головных фракций; 8 — колонна периодического действия для разделения головных фракций; 9 — водяные конденсаторы-холодильники; 10 — конденсаторы-холодильники, охлаждаемые рассолом; 11 — испарители; 12 — насосы.

Известна схема ректификации метилхлорсиланов (рис. III-11), позволяющая выделять основные продукты чистотой: МТХС — не ниже 99%, ДМДХС — 99,9%. От приведенной на рис. III-1 схемы она отличается тем, что МТХС и ДМДХС являются дистиллятами колонн непрерывного действия. Для разделения бинарной смеси применены три колонны 5, 6 и 7; имеется рециркуляция потока. Кроме того, в данной схеме отделение компонентов более низкокипящих, чем МТХС, проводится в две стадии. Сначала в колонне 3 отделяют все компоненты, температуры кипения которых ниже, чем у ЧХК, затем в колонне 4 отбирают смесь ЧХК — МТХС и углеводороды: 2-метилпентан и 3-метилпентан (их содержание в верхнем продукте колонны 4 может достигать до 5%). Особенностью приведенной схемы является тщательная очистка смеси МТХС — ДМДХС как от легкокипящих, так и от высококипящих компонентов. Это достигается применением ректификационных колонн с высокой эффективностью разделения.

Основные параметры процесса и характеристика ректификационных колонн приведены в табл. III.16.

Таблица III.16. Основные параметры процесса и характеристика колонн схемы ректификации метилхлорсиланов, приведенной на рис. III-11

Позиция по схеме	Тип колонны	N_p	Температура, °C		R
			верха	низа	
1	Насадочная	Высота насадки 14 м (кольца Рашига 50×50 мм)	60	120—160	2
2	Тарельчатая	30	65	140	1
3	»	120	40	80	100
4	»	120	56	85	100
5	»	120	66	88	40
6	»	120	69	90	100
7	»	50	70	130	20
8	»	100	—	—	—

Испарители оборудованы электронагревателями закрытого типа, работающими при напряжении 380 В.

Для перемещения жидкостных потоков применены многоплунжерные дозировочные насосы, что облегчает контроль и управление процессом, позволяет упростить технологическую схему и более рационально разместить оборудование.

Принципиальная схема разделения метилхлорсиланов фирмы General Electric Co (США) приведена на рис. III-12 [338].

Смесь метилхлорсиланов, содержащая примерно 4% хлорметила, 8% продуктов, $t_{кип}$ которых выше $t_{кип}$ хлорметила и ниже $t_{кип}$ МТХС, 12% МТХС, 67% ДМДХС и 9% компонентов, $t_{кип}$

которых выше 70°C , подвергается ректификации в системе колонн непрерывного действия. Колонна 2 предназначена для отделения непрореагировавшего хлористого метила и других низкокипящих продуктов от смеси метилхлорсиланов. Колонна работает при давлении $6,3 \text{ кгс/см}^2$, обеспечивающем возможность конденсации паров хлорметила водой. Нижний продукт, содержащий 7,3% фракции ТМС, ТХС, МДХС, ЧХК, ТМХС; 12,2% МТХС; 67,6% ДМДХС и 12,9% высококипящих примесей, поступает в колонну 8, где происходит отделение компонентов, температура кипения которых выше, чем у ДМДХС. Верхний продукт колонны 8, представляющий смесь метилхлорсиланов без хлорметила и высококипящих примесей, поступает в колонну 10. Нижний продукт колонны 8 содержит до 1,6% ДМДХС.

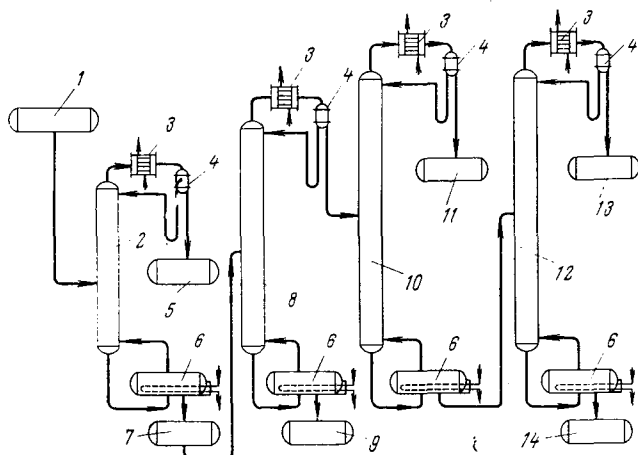


Рис. III-12. Принципиальная схема непрерывной ректификации метилхлорсиланов фирмы General Electric Co:

1 — емкость метилхлорсиланов; 2 — колонна для отделения хлорметила; 3 — конденсаторы; 4 — сборники дистиллята; 5 — емкость хлорметила; 6 — кубы; 7 — сборник смеси метилхлорсиланов, освобожденной от хлористого метила; 8 — колонна для отделения метилхлорсиланов от высококипящих примесей; 9 — сборник смеси высококипящих продуктов; 10 — колонна для отделения легкокипящих компонентов от смеси МТХС — ДМДХС; 11 — емкость компонентов, температуры кипения которых меньше 66°C ; 12 — колонна для разделения смеси МТХС — ДМДХС; 13 — емкость МТХС; 14 — емкость ДМДХС.

В качестве нижнего продукта колонны 10 получают бинарную смесь, содержащую примерно 83% ДМДХС и 17% МТХС, которую подают на разделение в колонну 12, где получают МТХС чистотой 90% (верхний продукт) и ДМДХС чистотой 99,5% (нижний продукт). Верхний продукт колонны 10, содержащий все низкокипящие компоненты и около 7% МТХС, подвергают ректификации в колоннах периодического действия.

Позже [456] приведенная схема претерпела некоторые изменения, направленные на улучшение отделения легкокипящих ком-

понентов (рис. III-13). Легкокипящие компоненты отделяют в двух последовательных колоннах. Сначала в колонне 3 отделяют все компоненты, кипящие при более низкой температуре, чем ТМХС, затем в колонне 4 отбирают ТМХС (верхний продукт). Из нижней части колонны 4 выходит бинарная смесь МТХС и ДМДХС, которая подвергается разделению в колонне 5. Все колонны имеют колпачковые тарелки.

Принципиальная схема производства метилхлорсиланов фирмы Union Carbide Corp. (США) [595] (рис. III-14) весьма схематична. Однако в целом она представляет интерес с точки зрения утилизации хлористого водорода, образующегося в процессе гидролиза и этерификации различных хлорсиланов.

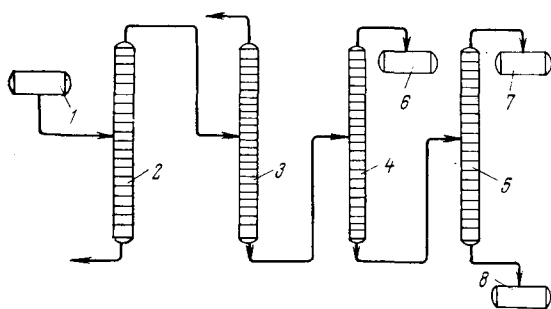
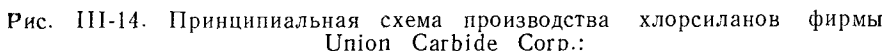


Рис. III-13. Принципиальная схема ректификации метилхлорсиланов фирмы General Electric Co с улучшенным отделением низкокипящих компонентов:

1 — емкость метилхлорсиланов после отделения хлористого метила; 2 — колонна для отделения смеси метилхлорсиланов от высококипящих примесей; 3 — колонна для отделения компонентов, кипящих ниже 57°C ; 4 — колонна для отделения ТМХС; 5 — колонна для разделения бинарной смеси МТХС — ДМДХС; 6 — емкость для ТМХС; 7 — емкость для МТХС; 8 — емкость для ДМДХС.

Из реакторов гидролиза (этерификации) 8 хлористый водород поступает в скруббер 7, в верхнюю часть которого насосом 10 подается 25 %-ный раствор соляной кислоты. После насыщения хлористым водородом в абсорбере 7 поток 36 %-ной соляной кислоты поступает в десорбер 6, где от насыщенной соляной кислоты отделяется избыточный хлористый водород, направляемый в реактор 1 синтеза водородсодержащих хлорсиланов (дихлорсилана, трихлорсилана и др.). Избыточная соляная кислота выводится из системы. При такой схеме хлористый водород полностью утилизируется; на базе очищенного возвратного хлористого водорода обеспечивается производство водородсодержащих хлорсиланов.

Фирма Midland Silicones (Англия) применила для разделения метилхлорсиланов схему, показанную на рис. III-15 [457, 603, 604]. Смесь хлорсиланов, освобожденная от непрореагировавшего хлористого метила, подвергается разделению в пяти высокоэффективных тарельчатых колоннах непрерывного действия. В первой колонне отбирают компоненты, кипящие ниже ТМХС. Полу-



I — кремний; *II* — свежий хлористый метил; *III* — возврат хлористого метила; *IV* — МДХС; *V* — МТХС; *VI* — ДМДХС; *VII* — 36%-ный раствор соляной кислоты; *VIII* — 25%-ный раствор соляной кислоты; *IX* — возврат хлористого водорода; *X* — продукты реакции; *XI* — смесь дихлорсилан — трихлорсилан; *XII* — непрореагировавшие продукты; *XIII* — катализатор; *XIV* — углеводороды; *XV* — вода, спирт и растворитель; *XVI* — органохлорсилановые мономеры; *XVII* — хлористый водород; *XVIII* — ЧХК; *I* — реакторы; 2 — конденсаторы; 3 — колонна для отгонки хлористого метила; 4 — колонна для отгонки низкокипящих компонентов; 5 — колонна для разделения бинарной смеси МТХС — ДМДХС; 6 — колонна для отгонки хлористого водорода; 7 — абсорбер хлористого водорода; 8 — реакторы гидролиза; 9 — компрессор; 10 — насосы; 11 — колонна для ректификации реакционной смеси; 12 — смеситель; 13 — колонна для отделения легкокипящих непрореагировавших продуктов; 14 — насос высокого давления.

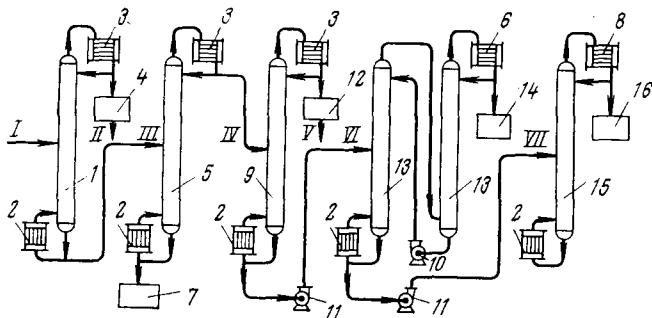


Рис. III-15. Принципиальная схема разделения метилхлорсиланов фирмы
Midland Silicones;

I — исходная смесь метилхлорсиланов после отделения хлористого метила; *II* — фракция, обогащенная МДХС; *III* — смесь метилхлорсиланов после отделения легкокипящих и МДХС; *IV* — смесь метилхлорсиланов после отделения МДХС и высококипящих примесей; *V* — фракция, обогащенная ТМХС; *VI* — бинарная смесь МТХС и ДМДХС; *VII* — ДМДХС со следами высококипящих примесей; *1* — ректификационная колонна для отделения фракции, обогащенной МДХС; *2* — испарители; *3* — конденсаторы, охлаждаемые рассолом; *4* — сборник фракции, обогащенной МДХС; *5* — колонна для отделения высококипящего остатка; *6* — водяной конденсатор колонны *13*; *7* — приемник кубового остатка; *8* — водяной конденсатор колонны *15*; *9* — колонна для отделения фракции, обогащенной ТМХС; *10* — циркуляционный насос; *11* — насосы; *12* — сборник фракции, обогащенной ТМХС; *13* — колонны для разделения бинарной смеси; *14* — сборник товарного МТХС; *15* — колонна для отделения ДМДХС от высококипящих примесей; *16* — сборник товарного ДМДХС.

ченный верхний продукт подвергают ректификации в колоннах периодического действия. Вторая колонна служит для отделения компонентов, температуры кипения которых выше 70 °С. В третьей колонне получают обогащенную фракцию ТМХС (дистиллят), которую затем направляют на ректификацию в колонны периодического действия. Нижний продукт колонны 9 представляет бинарную смесь МТХС и ДМДХС. В четвертой колонне производят разделение бинарной смеси МТХС — ДМДХС. Аппарат 13 состоит из двух колонн, последовательно соединенных по обоим

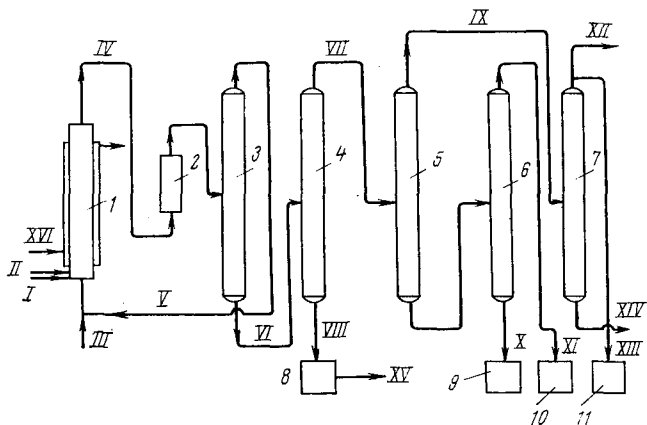


Рис. III-16. Упрощенная принципиальная схема производства метилхлорсиланов фирмы ICI:

I — кремний; *II* — медный катализатор; *III* — хлористый метил; *IV* — реакционные газы; *V* — возврат хлористого метила; *VI* — сырая смесь метилхлорсиланов; *VII* — смесь метилхлорсиланов без высококипящих примесей; *VIII* — высококипящие примеси; *IX* — низкокипящие метилхлорсиланы; *X* — ДМДХС; *XI* — МТХС; *XII* — фракции низкокипящих метилхлорсиланов; *XIII* — ТМХС; *XIV* — фракция высококипящих метилхлорсиланов; *XV* — метилхлорсиланы после крекинга высококипящих примесей на ректификацию; *XVI* — высокотемпературный жидкий теплоноситель; *1* — реактор; *2* — фильтр; *3* — колонна для отделения хлорметила; *4* — колонна для отделения высококипящих продуктов; *5* — колонна для отделения низкокипящих метилхлорсиланов; *6* — колонна для разделения бинарной смеси МТХС — ДМДХС; *7* — колонна для разделения легкокипящих метилхлорсиланов; *8* — реактор крекинга высококипящих примесей; *9* — приемник ДМДХС; *10* — приемник МТХС; *11* — приемник ТМХС.

потокам. Чистота верхнего и нижнего продуктов, получаемых в этой колонне не менее 99%. Однако чистый ДМДХС предпочтительнее получать в виде дистиллята. Поэтому нижний продукт колонны 13 перекачивают в колонну 15, где ДМДХС отбирают в виде дистиллята.

Фирма ICI (Англия) в 1967 г. ввела в строй завод мощностью 5000 т/г. Упрощенная принципиальная схема производства метилхлорсиланов, получаемых на этом заводе в реакторе с кипящим слоем, показана на рис. III-16 [629, 635]. Колонна 3 служит для отделения непрореагировавшего хлористого метила, возвращаемого на синтез. В колонне 4 от метилхлорсиланов отделяют компоненты с температурами кипения выше 70 °С, а в колон-

не 5 — бинарную смесь МТХС — ДМДХС освобождают от низки кипящих компонентов; их разделяют в колонне 7. В результате получают ТМХС и другие мономеры. Из нижнего продукта колонны 5, поступающего в колонну 6, получают МТХС и ДМДХС. Высоки кипящие продукты из нижней части колонны 4 подвергают крекированию с целью дополнительного получения метилхлорсиланов [542].

Во всех рассмотренных выше технологических схемах разделения метилхлорсиланов большое внимание уделяется отделению высококипящих примесей на начальной стадии процесса: непосредственно после отбора хлористого метила, либо после отделения легкокипящих хлорсиланов. Это обусловлено тем, что, во-первых, в присутствии минеральных веществ высококипящие примеси могут разлагаться с образованием легколетучих продуктов (ТХС, МДХС, ЧХК, МТХС), которые загрязняют ДМДХС; во-вторых, тем, что вместе с высококипящими компонентами из системы выводятся твердые (минеральные) продукты, увлеченные потоком из реактора; в-третьих, сокращением расхода тепла на ректификацию.

Более детально отделение высококипящих примесей рассмотрено в работе [373], где предложена схема из трех ректификационных колонн для отделения твердых продуктов и высококипящих примесей от метилхлорсиланов.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛХЛОРСИЛАНОВ

В общем балансе производства кремнийорганических мономеров этилхлорсиланы занимают третье место после метил- и фенилхлорсиланов. Однако в связи с перспективой существенного расширения производства различных гидрофобизаторов, каучуков и др. продуктов, получаемых на основе этилхлорсиланов, в ближайшие годы ожидается увеличение выпуска мономеров этого класса примерно в два раза.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ЭТИЛХЛОРСИЛАНОВ

В промышленности этилхлорсиланы получают прямым синтезом — взаимодействием кремнемедного сплава с добавками различных катализаторов и хлористого этила при температуре 200—325 °C [4, 9, 31, 147, 398, 496]. В настоящее время основными целевыми продуктами синтеза этилхлорсиланов являются этилди-хлорсилан и диэтилдихлорсилан.

Одновременно с основными протекают различные побочные реакции. Так, в присутствии HCl хлористый этил взаимодействует с кремнием, образуя этилтрихлорсилан; в присутствии меди хлористый этил может образовать этилен и хлористый водород, а также трихлорсилан, четыреххлористый кремний и некоторые другие соединения, состав которых пока не установлен. Выделяющийся при других реакциях водород может вступать в реакцию с этиленом, что приводит к получению этана.

Повышение температуры прямого синтеза приводит к пиролизу органических радикалов, сопровождающемуся появлением различных продуктов разложения вплоть до углерода; его отложения на поверхности снижают активность контактной массы [28].

Образуются также различные соединения, содержащие группы $\equiv\text{SiOSi}\equiv$, $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$, $=\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}=$, концевыми радикалами которых могут быть C_2H_5 , H, Cl; был выделен также дипропилдихлорсилан [496]. Эти продукты входят в состав кубовых остатков, кипящих при температуре выше 160 °C. Общее содержание этих компонентов в продукте синтеза до 10—15%. Степень конверсии хлорэтила при прямом синтезе составляет 60—70%.

Примерный состав продукта синтеза (после отделения непро-
реагировавшего хлорэтила) приведен в табл. IV.1.

Таблица IV.1. Ориентировочный состав (в %)
продукта синтеза этилхлорсиланов после отделения
хлористого этила

Компонент									Высококи- пящие ку- бовые остатки
ХЭ	ТХС	ЧХК	МТХС	ЭДХС	МВДХС	ЭТХС	ЭВДХС	ДЭДХС	
1—5	10—12	5—8	5—10	25—35	0,1—0,2	30—35	0,5—1,0	10—20	5—15

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Принципиальная технологическая схема производства этил-
хлорсиланов приведена на рис. IV-1.

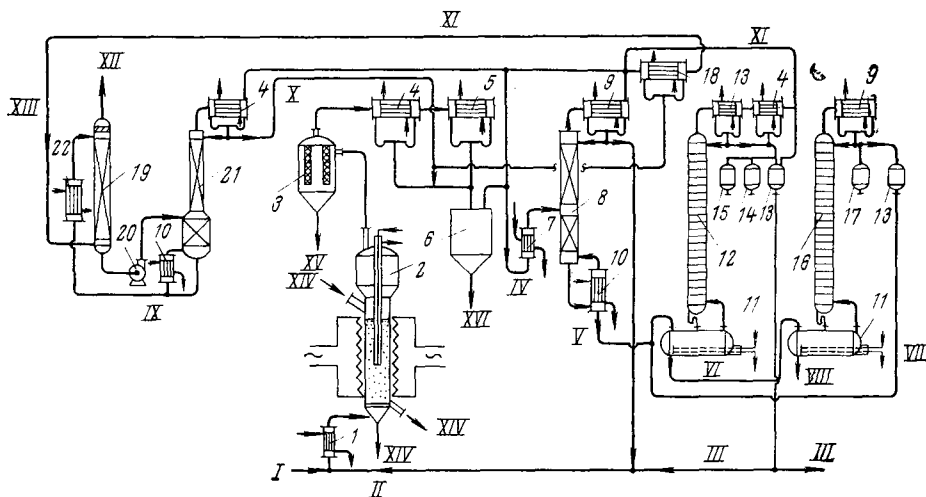


Рис. IV-1. Принципиальная схема производства этилхлорсиланов:

I — свежий хлорэтил; II — возвратный хлорэтил; III — головные фракции; IV — конденсат синтеза; V — конденсат синтеза без хлорэтила; VI — конденсат синтеза после отделения головных фракций. ЭДХС и ЭТХС; VII — промежуточная фракция; VIII — высококипящие кубовые остатки; IX — тощий сорбент; X — абсорбированные компоненты абгазов; XI — абгазы; XII — абгазы в атмосферу; XIII — абгазы на абсорбцию; XIV — кремнемедный сплав; XV — пыль кремнемедного сплава; XVI — отстой конденсата с кремнемедным сплавом; I — испаритель хлорэтила; 2 — реактор; 3 — фильтр; 4 — конденсаторы-холодильники, охлаждаемые рассолом; 5 — фреоновый конденсатор-холодильник; 6 — приемник конденсата; 7 — подогреватель сырья; 8 — колонна для отгонки хлорэтила; 9 — водяные конденсаторы-холодильники; 10 — испарители; 11 — кубы; 12 — ректификационная колонна первой ступени; 13 — приемники промежуточных фракций; 14 — приемник ЭДХС; 15 — приемник ЭТХС; 16 — ректификационная колонна второй ступени; 17 — приемник ДЭДХС; 18 — хвостовой фреоновый конденсатор; 19 — абсорбер; 20 — насос насыщенного абсорбента; 21 — десорбер; 22 — холодильник тощего абсорбента.

Смесь свежего и возвратного хлорэтила поступает в испаритель 1, обогреваемый водяным паром. Хлористый этил испаряется и при температуре примерно 150 °С поступает в реактор 2, снабженный электрообогревом для периода пуска.

Не вступивший в реакцию хлористый этил и газообразные продукты реакции проходят выносной фильтр 3, где от них отделяются мелкие частицы кремнемедного сплава, унесенные из реактора, затем — конденсаторы-холодильники 4 и 5, охлаждаемые рассолом и фреоном. Конденсат собирается в приемнике 6, где производится дополнительный отстой от частиц кремнемедного сплава, не задержанных фильтром. Отсюда конденсат синтеза (его состав приведен в табл. IV.1) через подогреватель 7 поступает в ректификационную колонну 8 непрерывного действия, которая работает под давлением до 3 кгс/см².

Эффективность колонны 18—20 теоретических тарелок, температура верха 20—30 °С, низа 130—140 °С, флегмовое число 0,5—1,5. В качестве кубового продукта получают смесь этилхлорсиланов, содержащую от 1 до 5% хлористого этила; она поступает на дальнейшее разделение в ректификационные колонны 12 и 16.

Абгазы систем синтеза и ректификации через хвостовой конденсатор-холодильник 18, или минуя его, поступают на абсорбцию в колонну 19. В качестве абсорбента можно использовать хлорбензол или кубовые остатки ректификации этилхлорсиланов в колонне 16, выкипающие в интервале температур 160—250 °С.

В абсорбере 19 из абгазов поглощаются остатки хлорэтила и этилхлорсиланов, которые ранее не были уловлены системой конденсации; небольшие количества водорода, углеводородов и азота сбрасываются в атмосферу.

Насос 20 подает насыщенный абсорбент из абсорбера в десорбер 21, где отгоняются поглощенные компоненты за счет подвода тепла в испаритель 10. Температура низа десорбера 150—200 °С.

Для более полного отделения десорбированных компонентов от абсорбента десорбер снабжен ректифицирующей верхней частью, орошаемой флегмой, которая образуется при конденсации паров в конденсаторе-холодильнике 4. Тощий абсорбент из десорбера 21 проходит холодильник 22 и подается на верх абсорбера.

По данным работы [67], теплота абсорбции хлористого этила составляет около 98 ккал/кг.

Особенностью данной системы абсорбции абгазов является то обстоятельство, что абсорбер работает при атмосферном давлении, а десорбер — под давлением системы синтеза. Это связано с тем, что система ректификации этилхлорсиланов работает при атмосферном давлении, а возможность сжатия этилхлорсиланов в компрессорах с целью создания более благоприятных условий для абсорбции пока не выяснена (см. также гл. III).

Ректификация этилхлорсиланов

Периодическая ректификация этилхлорсиланов. Основные компоненты продукта синтеза — ЭДХС, ЭТХС и ДЭДХС достаточно сильно различаются по температурам кипения и поэтому их выделение в общем не связано с серьезными трудностями. Эффективность применяемых ректификационных колонн равна 20—30 теоретическим тарелкам.

Сложность заключается в отделении целевых компонентов от побочных продуктов синтеза, температуры кипения которых как выше, так и ниже температур кипения целевых компонентов. Это неизбежно приводит к необходимости отбора промежуточных фракций; в противном случае не удалось бы не только разделить сами целевые компоненты, но и тщательно отделить их от побочных продуктов. Поскольку количества этих побочных продуктов невелики, они длительное время могут циркулировать в системе.

Один из вариантов технологической схемы ректификации этилхлорсиланов мы уже приводили (см. рис. IV-1). Разделение проводят в две ступени (колонны 12 и 16). Смесь этилхлорсиланов загружают в куб колонны 12 (первая ступень), где отбирают ЭДХС и ЭТХС; остальную смесь разделяют в колонне 16 (вторая ступень). Из куба колонны 12 продукт перегружают в куб колонны 16, где производят отделение остатков ЭТХС (головная фракция) и целевого компонента ДЭДХС.

Выход целевых компонентов за одну операцию составляет 0,75—0,85 их содержания в исходной загрузке.

Иногда для более полного отделения ДЭДХС от кубового остатка в конце операции в колонне создают вакуум (остаточное давление примерно 200 мм рт. ст.), однако если используется теплоноситель, обеспечивающий температуру 200—220 °С, в такой операции нет особой необходимости. В кубовом остатке содержится не более 3—4% ДЭДХС.

Основные технологические параметры процесса ректификации приведены в табл. IV.2.

Получаемые в процессе ректификации промежуточные фракции и головную фракцию со второй ступени объединяют и направляют в колонну первой ступени.

Рассмотренная выше технологическая схема ректификации обладает следующим недостатком: смесь этилхлорсиланов, включая высококипящие кубовые остатки, многократно подвергается нагреванию в кубах ректификационных колонн. Хотя сами продукты синтеза не разлагаются при кипении, однако попадание в систему ректификации мелкой пыли контактной массы может способствовать разложению высококипящих продуктов реакции, особенно при более высоких температурах, свойственных второй ступени ректификации. Очевидно, вследствие этого в промышленных партиях ЭТХС и ДЭДХС обнаруживается до 0,1% ТХС и ЧХК.

**Таблица IV.2. Технологические параметры процесса
ректификации этилхлорсиланов (без вспомогательных операций)**

Отбираемая фракция или компонент	Температура, °C		R
	верха	куба	
Первая ступень разделения			
Головная фракция ($t_{\text{кип}}$ до 40 °C)	20—40	70—80	10—20
Первая промежуточная фракция	40—58	80—90	10*
ЧХК	58—60	80—90	10—20
Вторая промежуточная фракция	60—80	90—100	10*
ЭДХС	75—80	90—110	10—20*
Третья промежуточная фракция	80—95	100—120	10*
ЭТХС	98—100	120—125	10—20
Вторая ступень разделения			
Головная фракция (ЭТХС+ДЭДХС)	98—125	125—180	10*
ДЭДХС	128—130	180—200	10—20.

* В конце отбора следует чередовать режимы работы при $R = \infty$ и $R = 0$.

Более рациональной является схема периодической ректификации с отделением кубовых остатков путем прямой перегонки перед началом основного процесса ректификации. Такая схема приведена на рис. IV-2.

Исходное сырье поступает в перегонный куб 1, снабженный небольшой ректификационной колонной 2 эффективностью примерно две теоретических тарелки. При работе без флегмы эта колонна играет роль отбойника. Пары конденсируются в конденсаторах-холодильниках 3 и 4, из которых полученные фракции собирают в приемники 5—7.

При данном составе конденсата (см. табл. IV.1) в системе отделения кубовых остатков целесообразно выделять широкие фракции, выкипающие примерно в таких интервалах температур: до 70 °C, 70—105 и 105—140 °C. При этом первая фракция составит около 25—30 %, вторая — 40—50 и третья — 15—20 %.

Каждую фракцию в отдельности подвергают ректификации: первую и вторую — в колонне первой ступени, третью — в колонне второй ступени.

Высококипящие кубовые остатки выводятся из системы сразу же после грубого деления смеси на широкие фракции. Это гарантирует полное отсутствие частиц сплава в смеси, поступающей на последующие ступени ректификации.

Непрерывная ректификация этилхлорсиланов. Расширение масштабов производства этилхлорсиланов обуславливает переход к установкам ректификации непрерывного действия. Пока такие установки еще не находятся в эксплуатации и поэтому выскажем лишь некоторые соображения относительно возможных схем.

При создании схемы непрерывной ректификации этилхлорсиланов должны быть приняты во внимание следующие основные требования: 1) отделение высококипящих кубовых остатков по

возможности в самом начале процесса; 2) отделение побочных продуктов синтеза и вывод их из системы; 3) желательность вывода целевых компонентов в виде дистиллятных потоков.

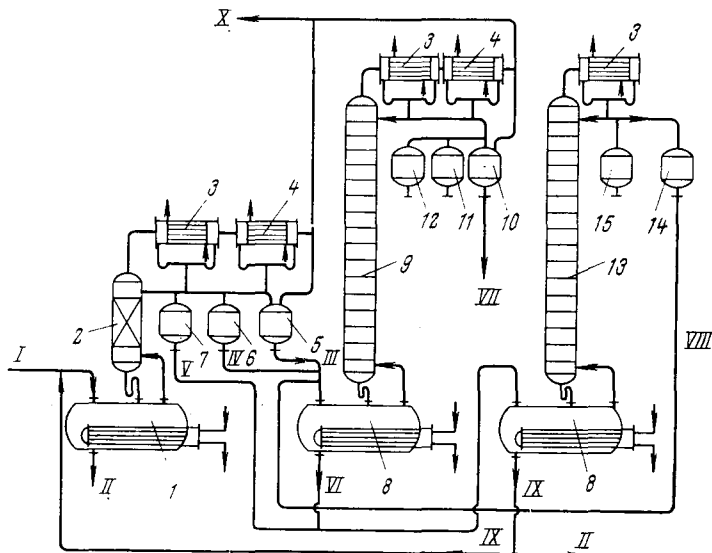


Рис. IV-2. Принципиальная схема разделения этилхлорсиланов с предварительным отделением высококипящих кубовых остатков:

I — конденсат синтеза; *II* — кубовый остаток; *III* — фракция 12–70 °С; *IV* — фракция 70–105 °С; *V* — фракция 105–140 °С; *VI* — смесь ЭТХС — ДЭДХС; *VII* — головные фракции; *VIII* — смесь ЭТХС — ДЭДХС; *IX* — высококипящие кубовые остатки с примесью ДЭДХС; *X* — в систему улавливания абгазов; *1* — перегонный куб; *2* — колонна эффективностью в 2 теоретические тарелки; *3* — водяные конденсаторы-холодильники; *4* — конденсатор-холодильник, охлаждаемый рассолом; *5* — приемник фракции 12–70 °С; *6* — приемник фракции 70–105 °С; *7* — приемник фракции 105–140 °С; *8* — кубы; *9* — ректификационная колонна первой ступени; *10* — приемник головных и промежуточных фракций; *11* — приемник ЭДХС; *12* — приемник ЭТХС; *13* — ректификационная колонна второй ступени; *14* — приемник фракции ЭТХС — ДЭДХС; *15* — приемник ДЭДХС.

На рис. IV-3 представлены некоторые технологические схемы непрерывной ректификации этилхлорсиланов, которые в той или иной мере удовлетворяют вышеизложенным требованиям. По схеме с первоначальным выделением высококипящих кубовых остатков (рис. IV-3, *а*) исходная смесь продуктов синтеза после отгонки хлористого этила поступает в колонну *1*, где от смеси отделяются высококипящие кубовые остатки с содержанием ДЭДХС 1–4%. Дистиллят колонны *1* направляется на разделение в колонну *5*. Основная задача этой колонны — отделить низкокипящие компоненты, чтобы обеспечить выделение кондиционного ЭДХС в колонне *6*.

В колоннах *7* и *9* отделяют примеси (побочные продукты синтеза) с тем, чтобы получить кондиционные ЭТХС в колонне *8* и ДЭДХС в колонне *9*.

В зависимости от содержания и типа примесей между ЭДХС и ЭТХС, а также между ЭТХС и ДЭДХС колонны *7* и *9* могут

быть отключены от схемы вместе или поодиночке. В этом случае ЭТХС и ДЭДХС получают в колонне 8: первый — в виде дистиллята, второй — в виде нижнего продукта.

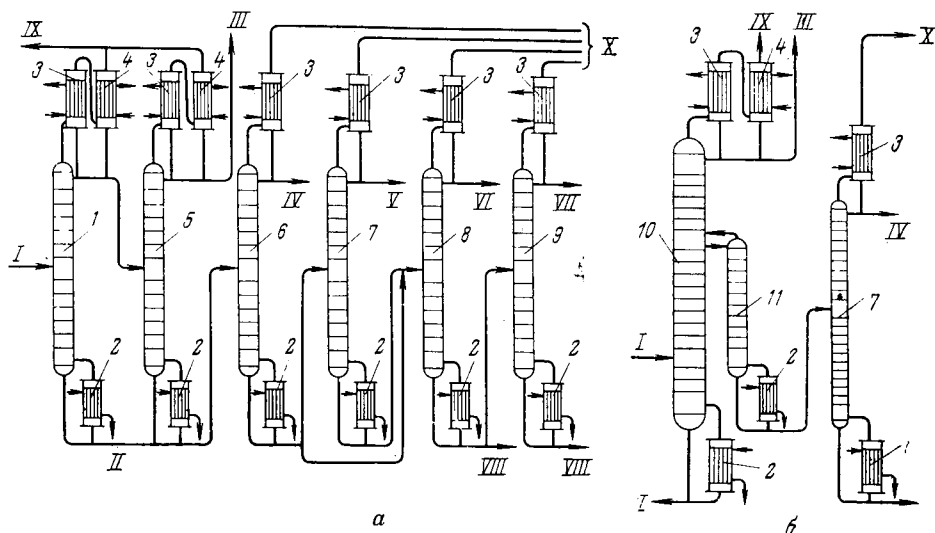


Рис. IV-3. Принципиальные схемы непрерывной ректификации этилхлорсиланов:

а — с первоначальным отделением высококипящих кубовых остатков от остальных хлорсиланов; *б* — с применением колонны, имеющей выносной стриппинг; *I* — сырье; *II* — высококипящие кубовые остатки; *III* — головная фракция; *IV* — ЭДХС; *V* — побочные продукты между ЭДХС и ЭТХС; *VI* — ЭТХС; *VII* — побочные продукты между ЭТХС и ДЭДХС; *VIII* — ДЭДХС; *IX* — абгазы на абсорбцию; *X* — в атмосферу (через гидрозатвор и огнепреградитель); *1* — колонна для отделения высококипящих кубовых остатков; *2* — испарители; *3* — водяные конденсаторы-холодильники; *4* — конденсаторы-холодильники, охлаждаемые рассолом; *5* — колонна для отделения головных фракций; *6* — колонна для выделения ЭДХС; *7* — колонна для отделения от ЭТХС и ДЭДХС побочных низкокипящих продуктов; *8* — колонна для выделения ЭТХС; *9* — колонна для отделения от ДЭДХС побочных высококипящих кубовых остатков от этилхлорсиланов; *11* — стриппинг-колонна для получения смеси этилхлорсиланов без низкокипящих компонентов.

Головную фракцию *III* направляют на разделение в колонну периодического действия.

Поскольку температурный интервал кипения продукта синтеза этилхлорсиланов достаточно широк, представляется целесообразным применять сложные колонны с выносными стриппингами. Подобный вариант представлен на рис. IV-3, *б*.

В табл. IV.3 приведены ориентировочные технологические характеристики для варианта схемы непрерывной ректификации этилхлорсиланов (см. рис. VI.3, *а*).

Окончательный выбор той или иной схемы непрерывной ректификации этилхлорсиланов должен базироваться как на технико-экономическом анализе, так и на преимуществах при эксплуатации.

Таблица IV.3. Ориентировочные технологические показатели колонн процесса непрерывной ректификации этилхлорсиланов, приведенного на рис. IV-3, а

Позиция колонны по схеме	Назначение	N	Температура, °C		Давление, кгс/см ²		R
			верха	низа	вверху	внизу	
1	Отделение этилхлорсиланов от высококипящих примесей	40	65—70	165—170	0—0,05	0,7—0,9	0,9—1,0
5	Отделение низкокипящих примесей от этилхлорсиланов	55—60	30—35	115—120	0—0,05	1,0—1,15	0,75—0,80
6	Выделение ЭДХС	22—24	75—80	120—130	0—0,05	0,65—0,7	2,8—3,0
7	Отделение низкокипящих примесей от ЭТХС	60—70	80—85	130—135	0—0,05	1,0—1,15	200—100
8	Выделение ЭТХС	35	100—105	145—150	0—0,05	0,7—0,8	1,8—2,0
9	Выделение ДЭДХС	80	120—125	155—160	0—0,05	1,15—1,20	85—90

РАЗДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛХЛОРСИЛАНОВ

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФЕНИЛХЛОРСИЛАНОВ

Фенилхлорсиланы являются важнейшими компонентами полимерных продуктов. В промышленности фенилхлорсиланы получают с помощью двух методов: прямого синтеза и высокотемпературной конденсации (ВТК).

При прямом синтезе взаимодействуют кремнемедная контактная масса и хлорбензол. Температура колеблется от 400 до 600 °С в зависимости от активности контактной массы. Прямой синтез фенилхлорсиланов впервые был исследован Роховым [558]. Контактной массой служит как механическая смесь порошков кремния и меди, так и их сплав при соотношении масс кремния и меди примерно 8 : 2. Для получения ДФДХС предпочтительно применять смеси порошков кремния и меди при соотношении масс от 7 : 3 до 1 : 1 [231]. Чтобы повысить выходы фенилхлорсиланов можно пользоваться различными модификациями контактных масс [19, 286, 340, 372, 381, 589].

Основными компонентами фенильного синтеза, имеющими промышленное значение, являются ФТХС, ДФДХС и ТФХС.

Одновременно с основными протекают различные побочные реакции, приводящие к образованию продуктов, состав которых пока не установлен [459]. Высокая температура синтеза приводит к пиролизу органических радикалов и ДФДХС с образованием продуктов разложения как низкокипящих (бензол, дифенил), так и высококипящих полифенилов, которые входят в состав кубовых остатков и могут отлагаться на контактной массе, снижая ее активность [487]. То же самое можно сказать о роли карбида кремния в процессе прямого синтеза [547].

Установлено, что Zn, Sn, ZnO, ZnF₂, CdO и CdCl₂ ингибируют побочные реакции и способствуют образованию ДФДХС [230, 231, 300, 311, 372, 383, 385, 589]; SiCl₄, SiHCl₃, SnCl₄, H₂ и HCl также подавляют побочные реакции и способствуют образованию ФТХС [48, 297, 305, 342, 381, 382, 589, 590].

Показатели различных вариантов процесса прямого синтеза приведены в табл. V.1.

Кроме указанных в табл. V.1 компонентов в конденсате содержатся примеси, состав которых расшифрован только частично. В табл. V.2 приведены температуры кипения некоторых примесей [556].

**Таблица V.1. Показатели различных вариантов
прямого синтеза фенилхлорсиланов**

Соединение	Содержание компонентов в конденсате, масс. %			
	синтез ФХС в кипящем слое	синтез ДФДХС	синтез ФТХС	высокотем- пературная конденсация
ТХС	21—18	—	1,5—4	—
ЧХК	24—30	—	1,6—5	25—35
Бензол	15—17	6—12	8,0—10	15—25
Хлорбензол	15—20	6—14	10,0—20	14—28
ФДХС	До 3	—	—	—
ФТХС	20—24	30—25	42,0—48	15—27
Дифенил	—	До 1,5	0,5—1,5	—
ДФДХС	4—5	50—40	18,0—23	—
ТФХС	—	До 7	1,5—3	—
Кубовый остаток	2—3	3—5	1,5—3	1—2
Конверсия хлорбензола, масс. %	85—80	90—95	80—90	40—60

**Таблица V.2. Примеси, обнаруженные в продуктах
прямого синтеза фенилхлорсиланов**

Соединение	$t_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °С
<i>n</i> -Дихлорбензол	174
<i>n</i> -Хлорфенилтрихлорсилан	230—235
<i>o</i> -Хлорфенилтрихлорсилан	252—260
Трихлорфенилхлорсиланы	—
Хлордифенил	282
Дифенилхлорсилан	—
Дихлордифенил	317
<i>o</i> -Терфенил	332
<i>n</i> -Терфенил	376

Получение фенилхлорсиланов методом ВТК гидридсиланов с хлористыми арилами в газовой фазе детально изучено [182, 184, 244]; была показана пригодность процесса для синтеза различных арилхлорсиланов. Вследствие простоты аппаратного оформления и удовлетворительных выходов фенилхлорсиланов [31, 47, 50] этот метод может конкурировать как с прямым синтезом, так и с методом жидкофазного взаимодействия гидридсиланов с ароматическими соединениями [44, 183, 394]. Примерный состав конденсата, полученного методом ВТК, приведен в табл. V.1. Кроме указанных в этой таблице компонентов конденсат содержит высококипящие примеси, состав которых пока не установлен.

Температуры кипения побочных продуктов, образующихся при взаимодействии гидридсиланов с ароматическими соединениями в жидкой фазе [396], приведены в табл. V.3.

**Таблица V.3. Высококипящие побочные продукты
жидкофазного взаимодействия гидридсиланов
с ароматическими соединениями**

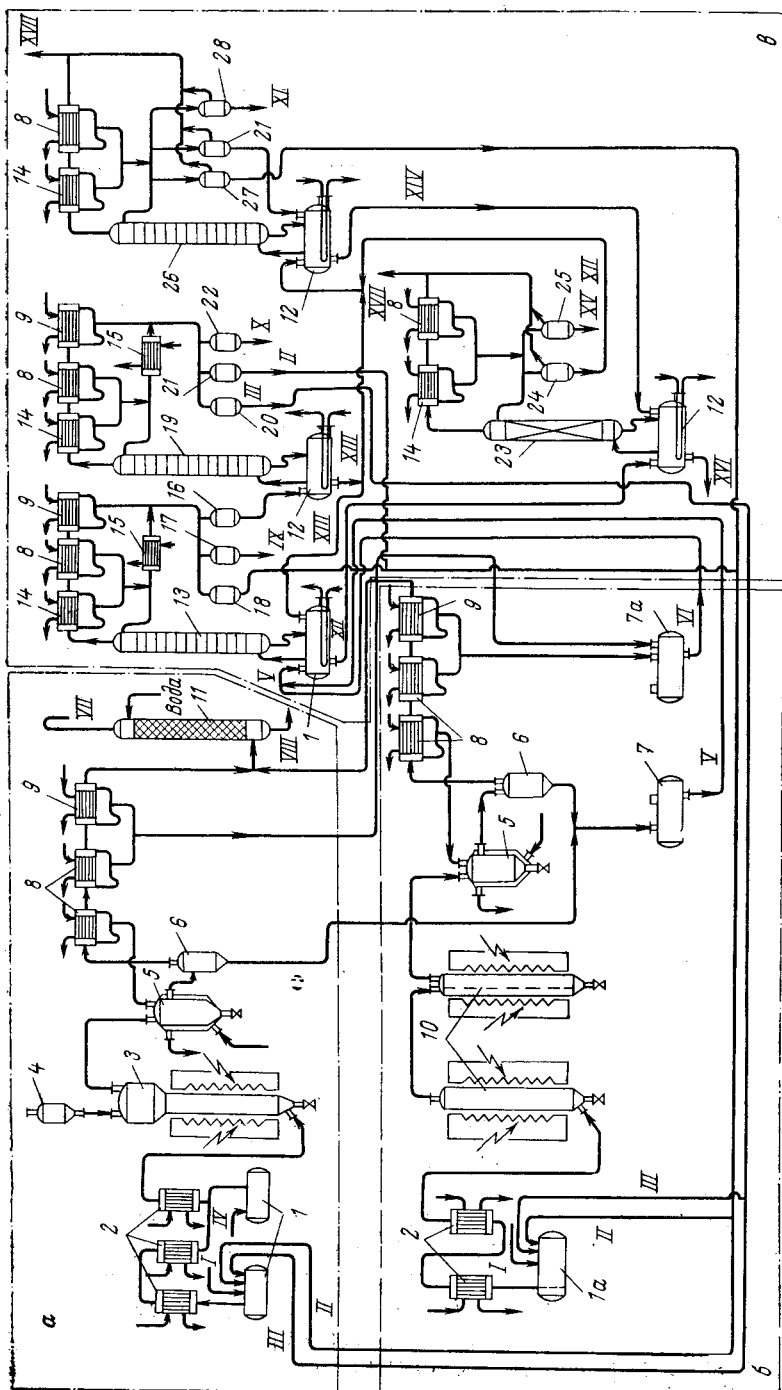
Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.
<i>n</i> -Бис-(трихлорсилил)-бензол	168	30
<i>m</i> -Бис-(трихлорсилил)-бензол	161—161,5	30
<i>m</i> -Бифенилтрихлорсилан	203	30
<i>n</i> -Бифенилтрихлорсилан	209—211,5	30
Хлорфенилтрихлорсилан	102—108	15
(Фенилдихлорсилил) (трихлорсилил) бензол	225—226,5	30
Бис-(трихлорсилилфенил)-дихлорсилан	211—212	5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ФЕНИЛХЛОРСИЛАНОВ

Производство фенилхлорсиланов состоит из следующих основных отделений: синтеза, отгонки головных фракций, ректификации сырца фенилхлорсиланов с целью выделения целевых продуктов (ФТХС и ДФДХС) чистотой не менее 99 % и ТФХС чистотой 98 %, ректификации головных фракций с целью выделения ЧХК, бензола и хлорбензола.

Рассмотрим принципиальные технологические схемы производства фенилхлорсиланов, базирующиеся на различных методах прямого синтеза.

Синтез фенилхлорсиланов в кипящем слое (рис. V-1, *a*). Смесь свежего и возвратного хлорбензола, а также возвратных легкокипящих фракций, содержащих SiHCl_3 , SiCl_4 и C_6H_6 , из емкости 1 поступает в испаритель 2, обогреваемый водяным паром. Парообразная смесь смешивается в определенном соотношении с сухим хлористым водородом и поступает в реактор 3, где реакционная смесь взаимодействует с контактной массой, в результате чего образуются фенилхлорсиланы. Непрореагировавшие исходные продукты и продукты синтеза попадают в грязевик 5, охлаждаемый рассолом ($t = -15^\circ\text{C}$), где происходит парциальная конденсация высококипящих продуктов и отделение мелких частиц кремнемедного сплава, унесенных из реактора потоком парообразных продуктов. Из грязевика сконденсированные продукты сливаются в емкость 7; несконденсированные пары поступают в конденсаторы 8 и 9, а оттуда в емкость 7а. Парциальная конденсация и отдельный сбор продуктов после конденсации обеспечивают обогащение дистиллятов низко- и высококипящими компонентами. Несконденсированные газы из конденсатора 9 поступают в орошаемый водой абсорбер 11, где поглощается хлористый водород; остальная часть газообразных продуктов (углеводороды, водород, азот) сбрасывается в атмосферу. Кислая вода из абсорбера направляется на нейтрализацию.



a — синтез в реакторе с кипящим слоем; *b* — синтез методом ВТК в газовой фазе; *в* — разделение продуктов; *г* — хлорбензол; *д* — возвратные легкокипящие фракции; *III* — возвратный ТХС; *IV* — хлористый водород; *V* — первый конденсат фенолхлорсианов; *VI* — второй конденсат фенолхлорсианов; *VII* — нейтральные азеоты; *VIII* — кислая вода на нейтрализацию; *IX* — бензол; *X* — ЧХК; *XI* — товарный ФТХС; *XII* — концентрат ФТХС с высококипящими примесями; *XIII* — смесь хлорбензола с ФТХС; *XIV* — кубовый остаток после выделения товарного ФТХС; *XV* — высококипящие компоненты, утилизируемые в производстве лаков; *XVI* — шлам на уничтожение; *XVII* — к вакуум-насосам; *I*, *Id* — сырьевые емкости; *2* — испарители; *3* — реактор с кипящим слоем; *4* — бункер для контактной массы; *5* — грязевиконденсаторы; *6* — каллеотбойники; *7*, *7а* — емкости конденсата фенолхлорсианов; *8* — конденсаторы, охлаждаемые рассолом ($t = -15^{\circ}\text{C}$); *9* — конденсаторы, охлаждаемые рассолом ($t = -40^{\circ}\text{C}$); *10* — реактор ВТК; *11* — абсорбер для поглощения хлористого водорода; *12* — кубы ректификационных колонн; *13* — колонна для отделения низкокипящих компонентов от сырья; *14* — водяные конденсаторы-холодильники; *15* — холодильники дистиллата; *16* — приемник фракции низкокипящих компонентов; *17* — приемник бензола; *18* — приемник промжуточной фракции бензол — хлорбензол; *19* — колонна для разделения фракции низкокипящих компонентов; *20* — приемник ТХС; *21* — приемник промжуточной фракции бензол — хлорбензол; *22* — приемник ЧХК; *23* — колонна для отделения высококипящих примесей от концентрата ФТХС; *24* — приемник концентрата ФТХС; *25* — приемник высококипящих компонентов; *26* — колонна для выделения товарного ФТХС из концентрата; *27* — приемник хлорбензола; *28* — приемник товарного ФТХС.

Синтез ДФДХС и ФТХС в реакторе типа «вращающийся барабан». Принципиальная схема производства фенилхлорсиланов при синтезе, направленном на получение ДФДХС и ФТХС, приведена на рис. V-2.

9*

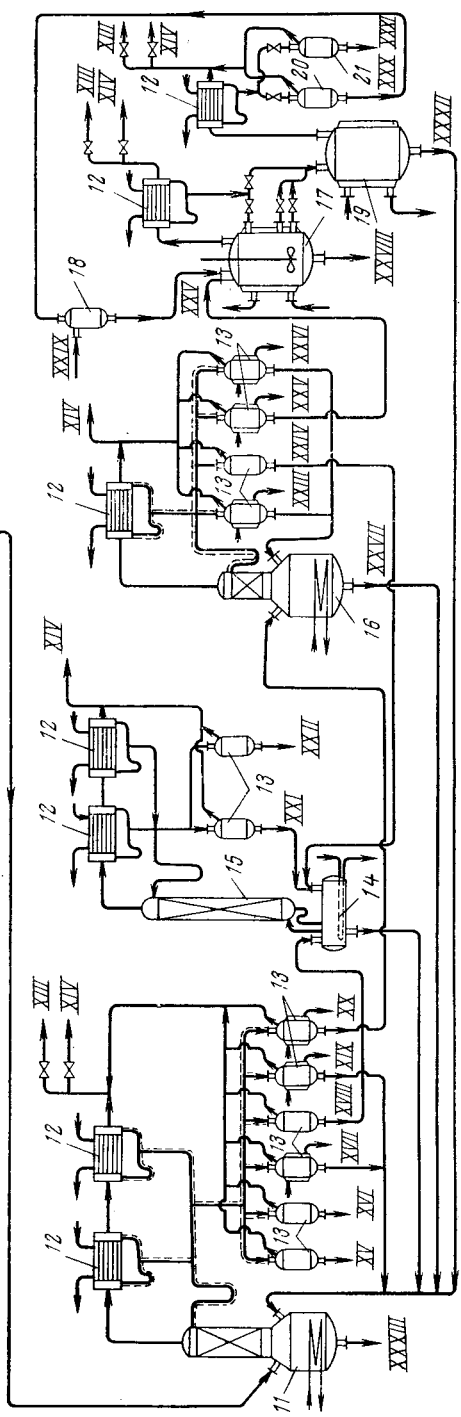
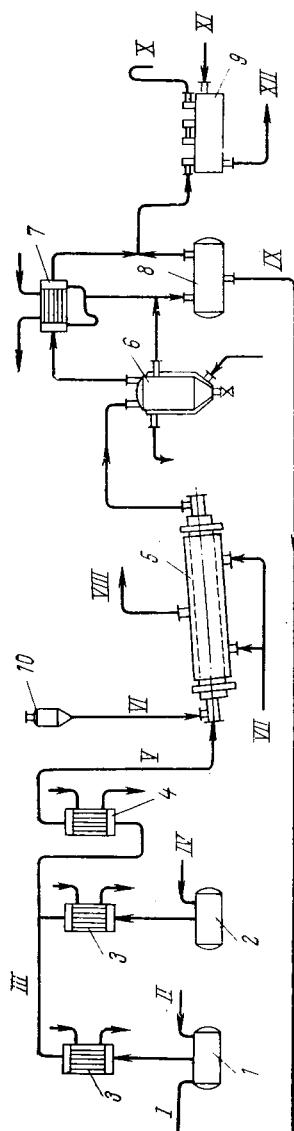


Рис. V-2. Принципиальная схема производства фенилхлорсиланов с использованием реактора типа «вращающийся барабан»:

I — хлорбензол; II — возвратный хлорбензол; III — реакционная смесь; IV — ТХС; V — реакционная смесь; VI — контактная масса; VII — горячие дымовые газы; VIII — холодные дымовые газы; IX — конденсат; X — воздушка; XI — реактор соды; XII — продукты нейтрализации; XIII — линия выхода в атмосферу; XIV — к вакуум-насосам; XV — смесь бензола и хлорбензола; XVI — широкая фракция ФТХС; XVII — первая промежуточная фракция и дифенил; XVIII — широкая фракция ДФДХС; XIX — вторая промежуточная фракция; XX — широкая фракция ТФХС; XXI — промежуточная фракция, содержащая ДФДХС, ФТХС и ДФ; XXII — товарный ДФДХС; XXIII — первая промежуточная фракция, состоящая в основном из ДФДХС и ФТХС; XXIV — фракция технического ДФДХС; XXV — технический ТФХС; XXVI — вторая промежуточная фракция, содержащая до 15% высококипящих примесей; XXVII — кубовый остаток; XXVIII — товарный ТФХС; XXIX — бензин; XXX — регенерированный бензин; XXXI — загрязненный растворитель; XXXII — перегреватель; 1 — реактор; 2 — емкость ТХС; 3 — испарители; 4 — нейтрализатор; 5 — реактор; 6 — конденсатор-отстойник; 7 — хвостовой конденсатор; 8 — емкость для сбора конденсата; 9 — нейтрализатор; 10 — бункер для контактной массы; 11 — ректификационная колонна для отделения высококипящих примесей и разделения конденсата на широкие фракции; 12 — конденсатор; 13 — приемники фракций; 14 — куб; 15 — ректификационная колонна для выделения ДФДХС из широкой фракции; 16 — колонна для выделения технического ТФХС; 17 — экстрактор; 18 — мерник бензина; 19 — сборник маточного раствора; 20 — сборник регенерированного бензина; 21 — сборник высококипящих продуктов.

Ректификация фенилхлорсиланов.

Для выделения целевых компонентов применяют ректификационные колонны как периодического, так и непрерывного действия. Основные продукты фенильного синтеза (ФТХС, ДФДХС, ТФХС) достаточно сильно отличаются по температурам кипения, поэтому их разделение казалось бы не должно сопровождаться серьезными трудностями. Однако высокие температуры кипения компонентов и недостаточная термостабильность некоторых из них в присутствии хлористого алюминия и хлорного железа [4, 15, 63, 251, 390, 452, 558], с одной стороны, и наличие близкокипящих к основным компонентам примесей, образующихся в процессе синтеза, с другой, значительно осложняют процесс выделения чистых продуктов.

Дефенилирование в меньшей степени касается ФТХС, чем ДФДХС. Промежуточным продуктом дефенилирования ДФДХС является ФТХС, который затем распадается с образованием бензола, ЧХК и высококипящих продуктов. Без предварительной очистки конденсата от хлористого алюминия трудно получить индивидуальные фенилхлорсиланы достаточной степени чистоты. Поэтому в процессе синтеза или ректификации хлористый алюминий связывают в нейтральный комплекс воздействием безводного хлористого натрия при повышенной температуре [348, 558]. Однако применение хлористого натрия в виде добавки к конденсату в процессе ректификации полностью не исключает дефенилирования, так как, по-видимому, сам комплекс NaAlCl_4 оказывает некоторое дефенилирующее воздействие. Поэтому целесообразнее удалять AlCl_3 из реакционных газов фенильного синтеза до их конденсации путем пропускания через слой NaCl при температуре выше 180—200 °C [611.]

Температуры кипения побочных продуктов прямого синтеза могут быть выше или ниже температур кипения целевых компонентов (см. табл. V.2); это приводит к необходимости отбора промежуточных фракций. В связи с тем что объемы нежелательных примесей невелики, они некоторое время могут циркулировать в системе.

Периодическая ректификация фенилхлорсиланов. Один из вариантов технологической схемы ректификации смеси фенилхлорсиланов, полученной методами прямого синтеза в кипящем слое и ВТК в газовой фазе, приведен на рис. V-1, в. Приведем примерный состав конденсата, поступающего на ректификацию [646]:

Соединение	Масс. %	Соединение	Масс. %
SiHCl_3	3—5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	5—12
SiCl_4	4—10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	35—40
C_6H_6	3—7	Кубовый остаток	7—12
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	12—18		

Разделение смеси фенилхлорсиланов производится в три стадии. На первой стадии при атмосферном давлении отделяют низкокипящие компоненты, включая хлорбензол. Для этого служит колонна периодического действия 13, эффективностью 10—12 теоретических тарелок. Одновременно производят разделение низкокипящих примесей на три фракции. В приемник 16 отбирают широкую фракцию, содержащую все низкокипящие компоненты (SiHCl_3 , SiCl_4 и частично бензол и хлорбензол). Эту фракцию направляют на дальнейшее разделение с целью выделения ТХС и ЧХК. В приемник 17 собирают фракцию бензола, в приемник 18 — промежуточную фракцию, содержащую в основном бензол и хлорбензол, которую возвращают на синтез для составления реакционных смесей.

Первую широкую фракцию, содержащую низкокипящие компоненты, направляют в атмосферную колонну 19, эффективностью 12—15 теоретических тарелок с целью выделения ТХС и ЧХК. Смесь ТХС и промежуточных фракций возвращают на синтез, а ЧХК отправляют на переработку.

Приближенные технологические параметры процессов отделения низкокипящих примесей от конденсата и их разделения приведены в табл. V.4.

На второй стадии отделяют высококипящие компоненты, содержащие частицы мелкодисперсной контактной массы, от концентрата ФТХС. Для этого служит вакуумная колонна 23 небольшой эффективности (2—3 теоретические тарелки). Затем концентрат ФТХС поступает на третью стадию ректификации в куб колонны 26. Кубовый остаток, представляющий собой смесь высококипящих примесей, полимерных продуктов и твердых частиц (шлам), после окончания операции выгружают и уничтожают.

В колонне 26 (эффективность 15 теоретических тарелок, остаточное давление 100—150 мм рт. ст.) выделяют ФТХС, чистотой не менее 98,5—99%. При разделении концентрата

**Таблица V.4. Примерные технологические параметры
первой стадии разделения фенилхлорсиланов
при атмосферном давлении**

Отбираемая фракция или компонент	Температура, °C		R	Дальнейшее применение
	верха	куба		
Отделение низкокипящих компонентов от конденсата				
Фракция низкокипящих компонентов (ТХС, ЧХК, бензол)	32—67	70—117	4—5	Ректификация
Промежуточная фракция ЧХК—бензол	67—80	117—135	4—2	Ректификация
Бензол	80—84	135—146	4—2	Для нужд завода
Промежуточная фракция бензол—хлорбензол	До 130	146—148	2—1	Возврат на синтез

Разделение фракции низкокипящих компонентов

ТХС	До 40	53—60	5—4	Возврат на синтез
Промежуточная фракция ТХС—ЧХК	40—55	60—67	9—10*	Возврат на синтез
ЧХК	55—56	67—87	5—10	Производство этил- силиката
Вторая промежуточная фракция	56—78	87—120	2—3	Возврат на синтез

* В конце отбора чередуются режимы работы с флегмовыми числами $R = \infty$ и $R = 0$.

ФТХС выделяют следующие фракции: хлорбензол, возвращаемый на синтез; промежуточную фракцию, содержащую хлорбензол, ФДХС и ФТХС, которую возвращают на повторную ректификацию в куб колонны 12; товарный ФТХС. По мере накопления ФДХС его выводят в виде обогащенной фракции.

Ориентировочные параметры технологического процесса второй и третьей стадий ректификации фенилхлорсиланов приведены в табл. V.5.

Разделение конденсата направленных синтезов. Принципиальная технологическая схема этого процесса, являющегося частью производства фенилхлорсиланов, показана на рис. V-2. Вначале отделяют высококипящие примеси и шлам в колонне 11, обладающей небольшой эффективностью (2—3 теоретических тарелки) и малым гидравлическим сопротивлением; одновременно конденсат разделяют на широкие фракции. Отличие от разделения конденсата прямого синтеза в «кипящем» слое состоит в том, что конденсат направленного синтеза содержит дифенил и ТФХС, которые при нормальных условиях находятся в кристаллическом состоянии (температуры плавления соответственно 65 и 96 °C). При их выделении необходимо следить за тем, чтобы температура во всех коммуникациях и приемниках была на несколько градусов выше температуры плавления этих компонентов.

Таблица V.5. Примерные технологические параметры процессов отделения высококипящих примесей от концентрата и выделения товарного ФТХС

Отбираемая фракция или компонент	Температура, °C		Давление, мм рт. ст.		R	Дальнейшее применение
	верха	куба	верха	куба		

Отделение высококипящих примесей от концентрата ФТХС

Концентрат ФТХС	До 130	До 170	180—100	250—160	1—0,5	Полимеризация
Высокипящие фракции	До 200	До 300	150—60	200—100	0	

Разделение концентрата ФТХС

Фракция хлорбензо-ла	40—82	130	100—60	200—160	5—6	Возврат на синтез
Промежуточная фракция	82—109	198—140	60—50	150	10—12*	Возврат на ректификацию
Товарный ФТХС	109	144—145	60	160	2—3	Полимеризация

* В конце отбора чередуются режимы работы с флегмовыми числами $R = \infty$ и $R = 0$.

Разделение конденсата на широкие фракции проводят следующим образом. Сначала при атмосферном давлении выделяют смесь бензола и хлорбензола. Дальнейшее разделение ведут под вакуумом. При этом выделяют широкие фракции в интервалах температур: 75—150, 150—185, 185—205, 205—230 °C. Температуру в кубе поднимают примерно до 280—300 °C, выше которой заметно возрастает разложение и в дистилляте вновь появляются значительные примеси бензола, ФТХС и дифенила. Затем разделение увеличивают и отделяют последнюю широкую фракцию 200—265 °C. Температура в кубе при этом не превышает 300 °C. При отборе фракций, содержащих кристаллизующиеся продукты, т. е. в интервале температур 150—185, 205—230 и 200—265 °C, в конденсатор и систему тепловых спутников продуктовых линий, а также в рубашки приемников подают горячую воду.

В табл. V.6 приведены ориентировочные показатели процесса разделения конденсата синтеза, имеющего следующий состав:

	Масс. %
Легкокипящие и бензол ($t_{кип}$ до 80 °C)	6—10
Хлорбензол ($t_{кип}=132$ °C)	4—8
ФТХС ($t_{кип}=201$ °C)	20—30
ДФ ($t_{кип}=254$ °C)	1—2
ДФДХС ($t_{кип}=305$ °C)	40—60
ТФХС и высококипящие примеси ($t_{кип}$ выше 378 °C)	7—10

Каждую широкую фракцию ректифицируют раздельно. Первую фракцию направляют в колонну разделения легкокипящих фракций 19 (см. рис. V-1), вторую — в колонну 26 выделения

Таблица V.6. Технологические параметры процесса разделения на широкие фракции под вакуумом конденсата направленного синтеза*

Фракция	Температура, °C		Состав фракций, %							
	верха	куба	легко-кипящие	бензол	хлор-бензол	ФТХС	ДФ	ДФДХС	ТФХС	неидентифицированные высококипящие примеси
Бензол и хлорбензол**	62—170	140—250	1—2	50—71	28—46	2	—	—	—	—
ФТХС	75—150	140—205	—	1	18	78	—	—	—	—
Первая промежуточная	150—185	205—207	—	0,3—1	—	0,5	3—18	81—90	—	—
Технический ДФДХС	185—205	207—255	—	0,3—0,6	—	—	0,2—1,0	90—95	2—4	0,1—0,4
Вторая промежуточная	205—230	255—340	—	0,8	—	—	0,5	57—67	18—29	0,7
Технический ТФХС	200—270	260—310	Гидролизуемого хлора 13—14%; кремния 9,0—9,7 %							

* При отборе широких фракций $R=2-3$, за исключением последней фракции, когда $R=1$.

** Отбирается при атмосферном давлении.

<http://chemistry-chemists.com>

товарного ФТХС. Широкую фракцию ДФДХС разделяют в колонне периодического действия 15 (см. рис. V-2). Первую и вторую промежуточные фракции возвращают на повторную ректификацию в куб колонны 11 вместе с конденсатом ДФДХС. Широкую фракцию ТФХС направляют на дополнительную очистку в куб колонны 16. Кубовый остаток — черный смолообразный продукт, затвердевающий при нормальной температуре, сжигают.

Разделение первой широкой фракции, содержащей бензол и хлорбензол, не вызывает затруднений. Технологические параметры разделения второй фракции практически не отличаются от приведенных в табл. V.5 на стадии разделения концентрата ФТХС. Разделение широких фракций ДФДХС и ТФХС описано ниже.

Разделение широкой фракции ДФДХС. Освобожденный от высококипящих примесей ДФДХС подвергают ректификации в вакуумной колонне эффективностью 9—10 теоретических тарелок [103]. Принципиальная схема этого процесса, являющаяся частью производства фенилхлорсиланов, показана на рис. V-2. Параметры процесса приведены в табл. V.7.

Таблица V.7. Технологические параметры процесса выделения товарного ДФДХС из широкой фракции

Фракция	Температура, °С		R	Состав фракций, %					
	верха	куба		бензол	ФТХС	дифенил	хлордифенилы	ДФДХС	ТФХС
Дифенилдихлорсилан технический	До 192	До 205	10	Следы	До 0,5	До 3,0	До 0,5	97	—
Дифенилдихлорсилан товарный	192—193	205—207	8—10	0,01—0,6	От 0 до 0,2	От 0 до 0,5	От 0 до 0,5	99—99,5	От 0 до 0,1
Кубовый остаток	—	—	—	ДФДХС и высококипящие примеси					

При разделении отбирают три фракции. Первую — технический ДФДХС, содержащий до 3% ДФ и от 0,01 до 0,5% ФТХС, возвращают на ректификацию в ту же колонну вместе с широкой фракцией ДФДХС. Затем отбирают вторую фракцию товарного ДФДХС, составляющую 30—36% от загрузки конденсата. Кубовый остаток присоединяют к конденсату, поступающему на разделение в колонну 11. Выход ДФДХС составляет примерно 90% от его содержания в конденсате, поступающем на периодическую ректификацию, его чистота составляет 99—99,5%; могут присутствовать примеси бензола, дифенила, ФТХС, ТФХС и хлордифенилов, температуры кипения которых близки к ДФДХС (о-хлордифенил — 267,5 °С, п-хлордифенил — 292,9 °С). Хлордифенилы трудно отделить ректификацией, если

эффективность колонны равна 9—10 теоретическим тарелкам; они придают неприятный запах полимерам, полученным на основе ДФДХС, поэтому предложено отделять их экстракцией или дистилляцией после переработки ДФДХС в метилфенилполисилоксановое масло [367, 368]. В качестве экстрагирующих агентов рекомендуется использовать многоатомные спирты, аминоспирты, моно- или полиамины и т. д. Если необходимо получать ДФДХС без хлордифенилов, колонны должны иметь довольно большую эффективность (от 25 до 35 теоретических тарелок), обеспечить которую при работе под вакуумом можно благодаря соответствующей обвязке двух или более колонн, показанной на рис. V-3 [325].

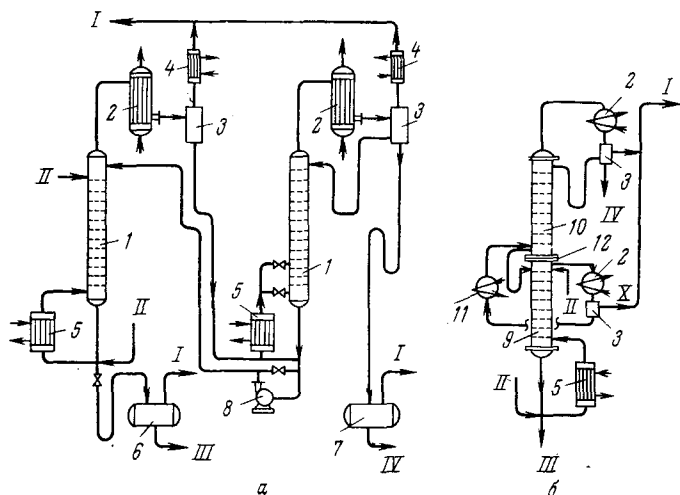


Рис. V-3. Схема обвязки колонн, работающих под вакуумом, обеспечивающая высокую эффективность разделения:

а — две отдельно стоящие колонны; б — две колонны, совмещенные в одной; I — к вакуум-насосу; II — питание; III — нижний продукт; IV — верхний продукт; 1 — ректификационные колонны; 2 — конденсаторы; 3 — сепараторы; 4 — хвостовые конденсаторы; 5 — кипятильники; 6 — емкость нижнего продукта; 7 — емкость верхнего продукта; 8 — насос; 9 — нижняя часть совмещенной колонны; 10 — верхняя часть совмещенной колонны; 11 — испаритель; 12 — глухая тарелка.

Один из вариантов (рис. V-3, а) состоит из двух колонн 1, имеющих индивидуальные кипятильники 5 и конденсаторы 2. Каждая из них соединена с общей вакуумной линией. По схеме движения потоков пара и жидкости обе колонны работают как одна, состоящая из двух частей. Сопротивление каждой колонны обусловлено перепадом давления между ее верхом и низом.

При необходимости обойтись без насоса используют обвязку, показанную на рис. II-3, или применяют вариант, приведенный на рис. V-3, б.

Выделение трифенилхлорсилана. Сырьем служит широкая фракция, полученная в результате дистилляции конденсата фе-

Т а б л и ц а V.8. Технологические параметры процесса выделения технических продуктов из широкой фракции ТФХС

Выделяемая фракция	Температура, °С		Состав фракции, масс, %					Другие показатели
	верха	куба	ДФ	ДФДХС	неидентифицированные примеси вплоть до ТФХС	ТФХС	неидентифицированные высококипящие примеси	
ДФДХС	192—198	210—220	1—2	94—96	—	3—4	—	$d_4^{20} = 1,2175—1,2200$
Первая промежуточная	198—230	220—240	—	45—50	—	40—59	2—4	—
Технический ТФХС	230—250	240—280	До 1,5	—	2,0	95—96	2—4	$t_{пл} = 80—88\text{ °С}$
Вторая промежуточная	250—260	280—290	1—2	—	—	80—90	10—15	—

нилхлорсиланов направленного синтеза. Широкая фракция ТФХС содержит бензол, дифенил, ДФДХС и неидентифицированные высококипящие примеси. Основные сложности при выделении целевого компонента связаны с необходимостью нагрева смеси до высоких температур, однако при превышении 300 °С наступает разложение компонентов смеси. Указанное обстоятельство ограничивает эффективность применяемой аппаратуры, вследствие чего ректификация играет вспомогательную роль при очистке ТФХС. Ее применяют в основном для того, чтобы, во-первых, выделить содержащийся в широкой фракции дифенилдихлорсилан и вернуть его в производство и, во-вторых, провести грубую очистку ТФХС от высококипящих примесей. Для окончательной очистки ТФХС проводят перекристаллизацию из раствора (экстракция), а для получения особо чистого продукта — кристаллизацию из расплава (зонная плавка). Тщательно очищенный ТФХС плавится при температуре 96 ± 1 °С [598].

Один из вариантов технологической схемы выделения товарного ТФХС приведен на рис. V-2. ТФХС из широкой фракции выделяют в две ступени. Широкую фракцию ТФХС из приемника 13 загружают в куб колонны периодического действия 16, эффективность которой составляет 2—3 теоретических тарелки. В процессе разделения отбирают четыре фракции: технический ДФДХС, возвращаемый на ректификацию в колонну 15 вместе с широкой фракцией ДФДХС; первую промежуточную фракцию, содержащую в основном смесь ДФДХС и ТФХС; технический ТФХС; вторую промежуточную фракцию, содержащую до 15% высококипящих неидентифицированных примесей. Первую и вторую промежуточные фракции возвращают на повторную ректификацию, присоединяя их к широкой фракции ТФХС, загружаемой в куб колонны 16.

Кубовый остаток после отбора второй промежуточной фракции возвращают на ректификацию в куб колонны 11 вместе с исходным конденсатом ДФДХС. Выход целевых фракций составляет от 70 до 80% их содержания в широкой фракции ТФХС, поступающей на разделение. В процессе разделения температуру верха колонны постепенно увеличивают со 192 до 260 °С, а в кубе с 210 до 290 °С (табл. V.8).

Для дальнейшей очистки ТФХС применяют кристаллизацию из раствора без удаления растворителя. Кинетика кристаллизации ТФХС еще мало исследована. В качестве растворителя используют гептан и бензин. Последний следует предпочесть, так как кристаллы получаются более однородными, а продукт более чистым.

Для получения ТФХС с температурой плавления 93—94 °С необходима двукратная перекристаллизация. Схема такой очистки показана на рис. V-2. Технический ТФХС из приемника 13 в расплавленном состоянии загружают в экстрактор 17, в его рубашку подают горячую воду или пар низкого давления, включают

вание примесей на одном (или обоих) концах образца материала. Многократное повторение этого процесса позволяет достичь весьма высокой степени очистки.

Скорость перемещения контейнера можно изменять от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в час. Схема установки представлена на рис. V-4.

В табл. V.9 приведены результаты очистки ТФХС зонной плавкой.

Таблица V.9. Результаты очистки ТФХС зонной плавкой при различных числах проходов

Образец	Масса, г	Число проходов	Среднее содержание примесей, мол. %	Содержание основного компонента, мол. %	Уменьшение содержания примесей по сравнению с исходными	Температура кристаллизации, °C
Исходная смесь	300	0	1,42	98,58	—	90,6
Верхняя фракция	30	5	0,48	99,52	В 3 раза	90,7
Верхняя фракция	30	10	0,19	99,81	В 7,5 раз	93,3

Анализ очищенных образцов ТФХС выполнен криоскопическим методом [25].



В табл. V.10 приведены данные по очистке ТФХС при различных режимах охлаждения зоны.

Таблица V.10. Результаты очистки ТФХС зонной плавкой после пяти проходов при разных режимах охлаждения зоны

Температура хладагента, °C	Чистота, мол. %		Степень очистки	Скорость перемещения зоны, см/ч	Температура в зоне (середина образца), °C	Ширина зоны, мм
	исходного продукта	верхней части очищенного образца				
—5	98,58	99,52	2,9	3,4	105—110	25—30
17	98,58	99,25	1,8	2,1	97—98	40—45
18—20	98,58	98,85	1,2	2,1	94—96	50—60

Если использовать хладагент, имеющий температуру -5°C , то даже при скорости перемещения зоны 3,4 см/ч фронт кристаллизации остается плоским.

Распределение примесей по длине образца, см. рис. V-5. Максимальная чистота ТФХС после десяти проходов составляла 99,88 мол. %.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ФЕНИЛХЛОРСИЛАНОВ

Переход к непрерывному процессу дает известные преимущества, но, помимо этого, он позволяет сократить продолжительность пребывания сырья в зоне нагрева, а следовательно, и термические превращения некоторых компонентов, что положительно отражается на качестве выделяемых продуктов и их выходах.

На рис. V-6 приведен один из вариантов непрерывного процесса разделения фенильного конденсата, получаемого прямым синтезом в реакторе с кипящим слоем.

Фенильный конденсат поступает в колонну 1, работающую при атмосферном давлении и предназначенную для отделения низкокипящих примесей, включая бензол, от остальных компонентов. Полученный дистиллят направляют в колонну 2, в которой ТХС отделяют от смеси ЧХК с бензолом. Смесь является сырьем колонны 3, где выделяют ЧХК (дистиллят) и технический бензол (нижний продукт). Технический бензол направляют на дополнительную очистку для удаления следов хлорсиланов.

Нижний продукт колонны 1, представляющий собой смесь хлорбензола, ФДХС, ФТХ, ДФ и высококипящих примесей, разделяют в системе колонн работающих под вакуумом. Первоначально смесь поступает в колонну 4, предназначенную для отделения высококипящих остатков, подвергаемых затем разделению в колонне 8 периодического действия.

Хлорбензол отделяют от ФДХС и ФТХС в колонне 5 и возвращают на синтез. Смесь ФДХС и ФТХС поступает на разделение в колонну 6, дистиллятом которой является ФДХС, а нижним продуктом — технический ФТХС. Для очистки от остатков высококипящих примесей (продукты гидролиза, ДФ) последний вводят в колонну 7; дистиллят этой колонны — товарный ФТХС, нижний продукт — смесь ФТХС и высококипящих примесей. Для выделения ФТХС, ДФ и др. эту смесь направляют в колонну 8. Сверху колонны 8 последовательно отбирают три фракции: технический ФТХС, промежуточные фракции и дифенил. Технический ФТХС направляют на разделение в колонну 7, дифенил подвергают дополнительной очистке от хлорсиланов в специальной системе; промежуточные фракции возвращают на разделение, подмешивая их к новой загрузке в куб 12.

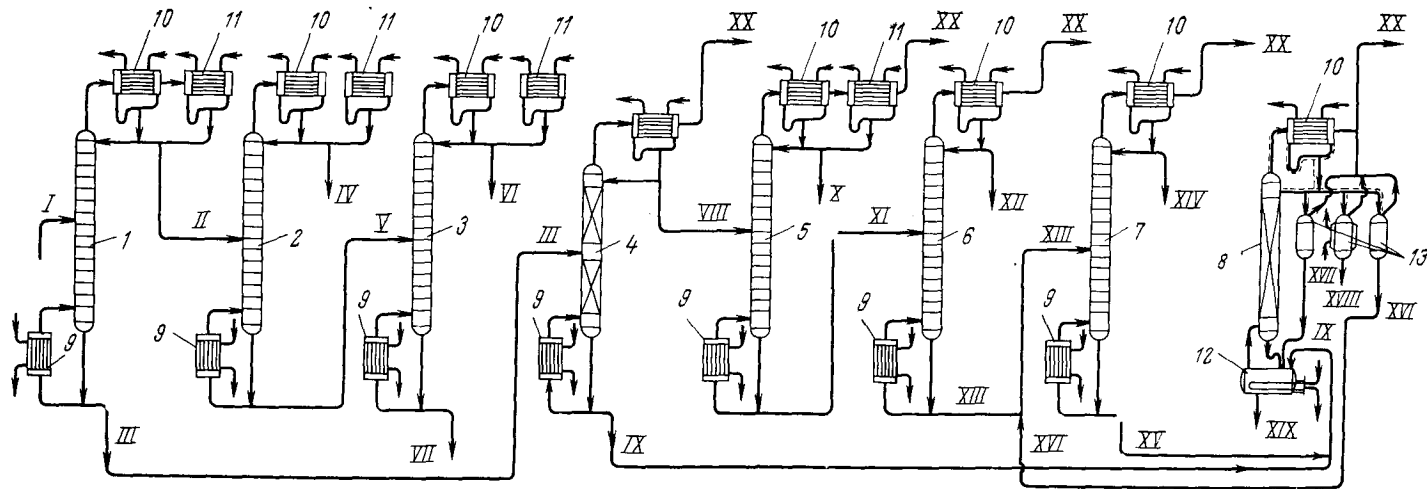


Рис. V-6. Принципиальная схема непрерывной ректификации фенилхлорсиланов:

I — конденсат фенилхлорсиланов; II — смесь легкокипящих продуктов (ТХС, ЧХК, бензол); III — нижний продукт первой колонны (хлорбензол, ФТХС, ДФ и высококипящие примеси); IV — товарный ТХС; V — нижний продукт колонны 2 (смесь ЧХК — бензол); VI — товарный ЧХК; VII — технический бензол; VIII — концентрат ФТХС (смесь хлорбензола, ФДХС и ФТХС); IX — нижний продукт колонны 4 (смесь ФТХС, ДФ и высококипящих примесей); X — хлорбензол; XI — смесь ФДХС и ФТХС; XII — ФДХС; XIII — технический ФТХС; XIV — товарный ФТХС; XV — смесь ФТХС и высококипящих примесей; XVI — технический ФТХС; XVII — промежуточные фракции; XVIII — дифенил; XIX — кубовый остаток; XX — линия отсоса для создания вакуума; 1 — колонна для отделения низкокипящих примесей; 2 — колонна для выделения ТХС; 3 — колонна для разделения смеси ЧХК — бензол; 4 — колонна для отделения кубовых остатков; 5 — колонна для отделения хлорбензола; 6 — колонна для разделения смеси ФДХС — ФТХС; 7 — колонна для выделения ФТХС; 8 — колонна для разделения смеси ФТХС и высококипящих примесей; 9 — кипятильники; 10 — конденсаторы, охлаждаемые водой; 11 — конденсаторы, охлаждаемые рассолом; 12 — куб колонны 8; 13 — приемники дистиллята.

Примерные технологические параметры процесса непрерывной ректификации фенильного конденсата прямого синтеза приведены в табл. V.11.

Таблица V.11. Технологические показатели процесса непрерывной ректификации фенильного конденсата (см. рис. V-6)

Позиция по схеме	Назначение колонны	N	Температура верха, °C	R
1	Отделение легкокипящих компонентов* (ТХС, ЧХК, бензол) от высококипящих	13	68—72	4—6
2	Отделение ТХС от смеси ЧХК и бензола*	15	32—34	9—12
3	Отделение ЧХК от бензола*	18—20	57—59	10—15
4	Отделение ФТХС от высококипящих кубовых остатков **	5—6	56—58	2—3
5	Отделение хлорбензола от ФТХС и ФДХС**	10	49—52	7—9
6	Отделение ФДХС от ФТХС**	20—22	94—97	12—15
7	Выделение ФТХС**	10	105—106	4—5
8	Разделение кубового остатка**	6—7	От 90 до 150	3—4

* Отбирается при атмосферном давлении.

** Отбирается под вакуумом.

Описанная технологическая схема обеспечивает выделение основных компонентов чистотой не менее 98—99%.

Ввиду разницы в температурах кипения компонентов конденсата синтеза возможен также вариант технологической схемы, предусматривающий колонну с выносным стриппингом (см. рис. IV-3, б) для получения трех широких фракций: низкокипящих компонентов (включая бензол или хлорбензол), ФТХС и высококипящих примесей. В остальном схема будет аналогична приведенной на рис. V-6.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНА (МФДХС)

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МФДХС

Существует несколько методов получения метилфенилдихлорсилана, из которых наиболее распространенными являются: а) синтез по Гриньяру [216], осуществляемый в среде органических растворителей; б) прямой синтез [45, 51, 387], протекающий при высоких температурах (до 450 °С); в) термическая некаталитическая конденсация метилдихлорсилана с органическими соединениями [61, 336]; г) каталитическая дегидроконденсация [140, 279, 284, 316], в основном используемая в промышленном производстве.

Исходным сырьем служат МДХС и бензол, взятые в мольном соотношении 1 : 3, они взаимодействуют в автоклаве при избыточном давлении 110 кгс/см², температуре 240—250 °С в присутствии катализатора — хлористого алюминия [245], хлористого бора [334], либо борной кислоты [150]. Если применяется борная кислота, она составляет примерно 0,1% массы смеси, причем каталитическое действие оказывает не сама борная кислота, а продукт ее взаимодействия с МДХС. Одновременно протекают побочные реакции перегруппировки МДХС с образованием МТХС и ДМДХС. Время контакта составляет 4—5 ч. Удлинение контакта в автоклаве, а также увеличение температуры приводят к возрастанию скоростей побочных реакций.

Приведем состав продукта (в масс. %), полученного методом каталитической дегидроконденсации:

Головная фракция ($t_{кип}$ до 40 °С)	1—5
МДХС	5—7
МТХС	4—5
ДМДХС	2—3
Бензол	55—60
Органохлорсиланы ($t_{кип}=140—200$ °С)	0,5—2
МФДХС	13—16
Высокикипящие продукты	8—11

Головная фракция (температура кипения до 40 °С) может содержать легкокипящие хлорсиланы: метилхлорсилан, трихлорсилан, дихлорсилан и др. К органохлорсиланам с температурой кипения от 140 до 200 °С относятся фенилдихлорсилан, фенил-

хлорсилан, метилфенилхлорсилан, диметилфенилхлорсилан, а также фенилтрихлорсилан. Высококипящие продукты содержат метилдифенилхлорсилан и дифенилдихлорсилан [5].

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА МФДХС

Синтез МФДХС. Принципиальная схема периодического процесса синтеза приведена на рис. VI-1, а. Подготовку катализатора начинают с размол борной кислоты на шаровой мельнице 1. Измельченную борную кислоту и МДХС из мерника 2 загружают в аппарат с мешалкой 3 при мольном соотношении 1 : 6.

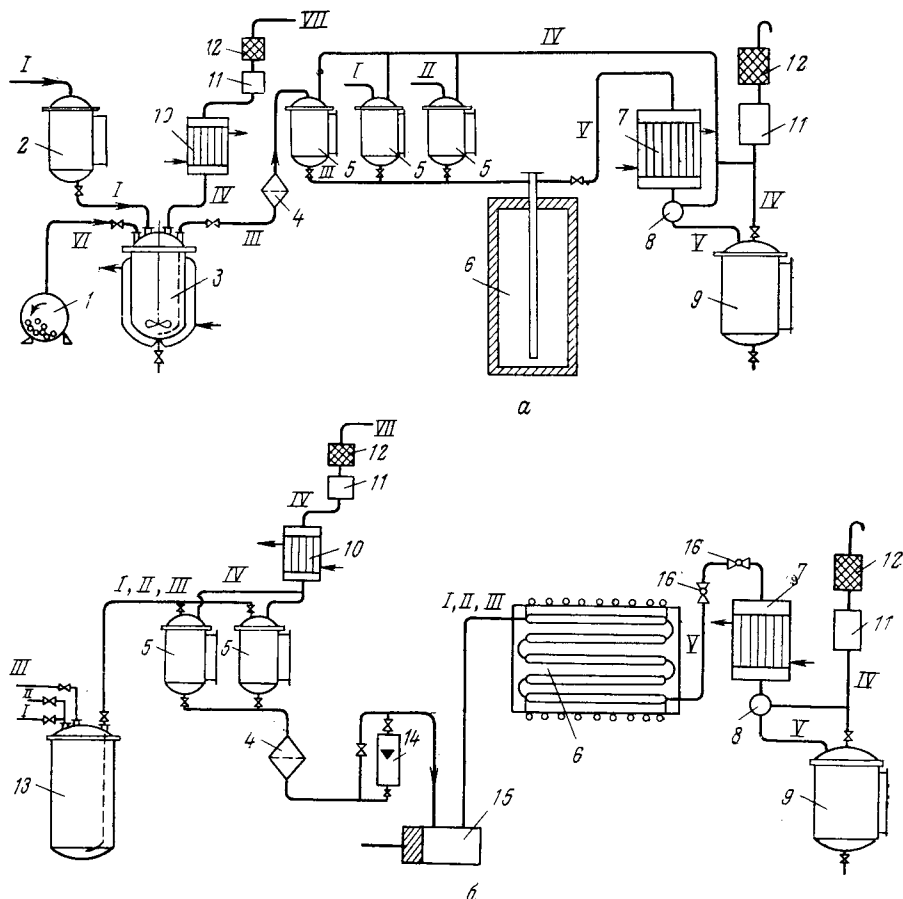


Рис. VI-1. Принципиальная схема синтеза МФДХС:

а — периодический процесс; б — непрерывный процесс; I — МДХС; II — бензол; III — катализатор; IV — абгазы; V — продукт синтеза; VI — борная кислота, загружаемая вручную; VII — хлористый водород на улавливание; 1 — шаровая мельница; 2 — мерник МДХС; 3 — аппарат с мешалкой для приготовления раствора катализатора; 4 — фильтр; 5 — мерники исходного сырья; 6 — автоклав; 7 — конденсатор; 8 — сепаратор; 9 — сборник реакционной смеси; 10 — обратный холодильник; 11 — хлоркальциевая колонна; 12 — огнепреградитель; 13 — промежуточная емкость; 14 — ротаметр; 15 — насос; 16 — дросселирующие вентили.

Смесь перемешивают и кипятят при температуре 40—44 °С до полного растворения борной кислоты. Хлористый водород и пары МДХС поступают в обратный холодильник 10, где МДХС конденсируется и стекает в аппарат 3, а хлористый водород через хлоркальцевую колонну 11 и огнепреградитель 12 направляют на улавливание. Раствор катализатора через фильтр 4 подают в мерник 5. Два других мерника соответственно предназначены для МДХС и бензола. Из мерников исходные компоненты в заданном соотношении подают в реактор 6.

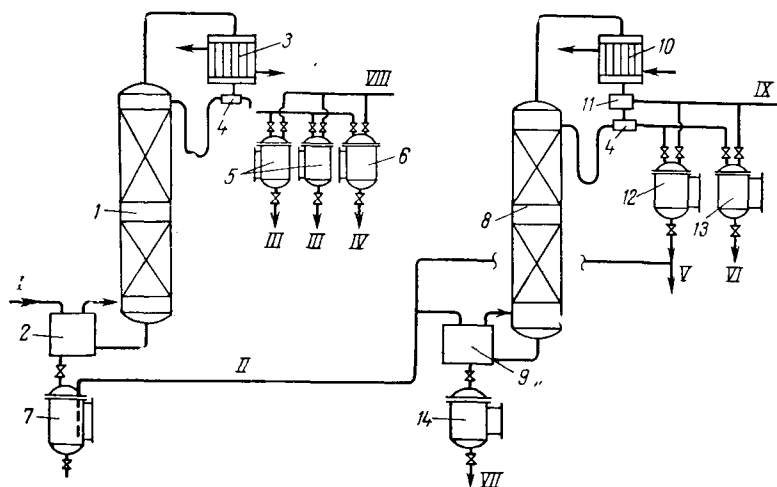


Рис. VI-2. Принципиальная схема выделения МФДХС из продукта синтеза: I — продукт синтеза; II — концентрат МФДХС; III — головная фракция; IV — бензол; V — промежуточная фракция; VI — технический МФДХС; VII — кубовый остаток; VIII — в атмосферу; IX — к вакуум-наосу; 1 — колонна первой ступени; 2 — куб колонны 1; 3 — конденсатор; 4 — делители флегмы; 5 — приемники головной фракции; 6 — приемник бензола; 7 — приемник концентрата МФДХС; 8 — колонна второй ступени; 9 — куб колонны 8; 10 — конденсатор; 11 — сепаратор; 12 — приемник промежуточной фракции; 13 — приемник МФДХС; 14 — приемник кубового остатка.

По окончании синтеза реакцию смесь через конденсатор 7 направляют в сборник 9, а затем — на ректификацию.

Синтез МФДХС может быть осуществлен также непрерывным способом в реакторе трубчатого типа. Принципиальная схема процесса приведена на рис. VI-1, б.

Все три компонента смеси из мерников в заданном соотношении загружают в промежуточную емкость 13, откуда затем подают в попеременно действующие мерники 5.

Отсюда реакцию смесь через фильтр 4 подают в трубчатый реактор 6. Продукт синтеза поступает в конденсатор 7 и далее в сборник 9.

Ректификация продукта синтеза МФДХС. Принципиальная схема периодического процесса ректификации продукта синтеза приведена на рис. VI-2. Процесс проводят в две ступени. На первой ступени при атмосферном давлении отгоняют все легкокипя-

щие продукты, имеющие температуры кипения до 90 °С. Кубовый продукт этой ступени — концентрат, содержащий около 50 % МФДХС, ректифицируют на второй ступени при остаточном давлении до 30 мм рт. ст. Кубовый остаток второй ступени ректификации содержит высококипящие продукты, в том числе МДФХС и ДФДХС; его используют в производстве кремнийорганических лаков типа «К».

Основные технологические параметры процесса ректификации приведены в табл. VI.1.

Таблица VI.1. Основные показатели периодической ректификации с целью выделения технического МФДХС

Параметры процесса	Первая ступень (N=18)		Вторая ступень (N=10)	
	легкокипящие хлорсиланы	фракция бензола	промежуточная фракция	технический МФДХС
Средний состав фракции	МДХС, ТМХС, ЧХК, МТХС, ДМДХС—90%, бензол—до 10%	Хлорсиланы до 7%; бензол—93%	Фенил- и метил-фенилхлорсиланы—90%, МФДХС—до 10%	Содержание примесей до 4 масс. %, МФДХС—96 масс. %
Температура отбора, °С	До 72	73—81	От 45 до 90 в зависимости от давления	В зависимости от давления
Температура в кубе, °С	До 90	До 200 к концу процесса	130—155	До 200 к концу процесса
Давление, мм рт. ст.	Атмосферное	Атмосферное, к концу отбора—отжим при 80—100	10—30	10—30
Флегмовое число R	20	От 7 до 10 к концу отбора	20	2

Расширение масштабов производства кремнийорганических продуктов, использующих МФДХС, может обусловить необходимость перехода к установкам непрерывного действия. Ряд компонентов исходной смеси можно объединить таким образом, чтобы полученные фракции имели целевое назначение. Это позволит уменьшить число колонн схемы непрерывной ректификации.

На рис. VI-3 приведена принципиальная схема непрерывной ректификации МФДХС. Конденсат синтеза поступает в колонну 2, где производится отделение низкокипящих компонентов, включая бензол, от концентрата МФДХС.

Легкокипящие компоненты отбирают в виде дистиллята, который служит питанием колонны 8. Концентрат отбирают из куба 3 колонны 2 и насосом 5 подают на разделение в колонну 6, служащую для отделения остатков бензола, фенилдихлорсилана, диметилфенилхлорсилана и других хлорсиланов, которые составляют промежуточную фракцию, от МФДХС и высококипящих

примесей. Промежуточную фракцию отбирают в виде дистиллята и направляют на выделение составляющих ее хлорсиланов.

Из колонны 6 кубовую жидкость направляют в колонну 7, где в виде дистиллята выделяют технический МФДХС. Высококипящие продукты направляют в цех лаков.

В колонне 8 бензол отделяют от низкокипящих метилхлорсиланов и возвращают на синтез. Колонны 2 и 8 работают при атмосферном давлении, колонны 6 и 7 — при остаточном давлении порядка 30 мм рт. ст.

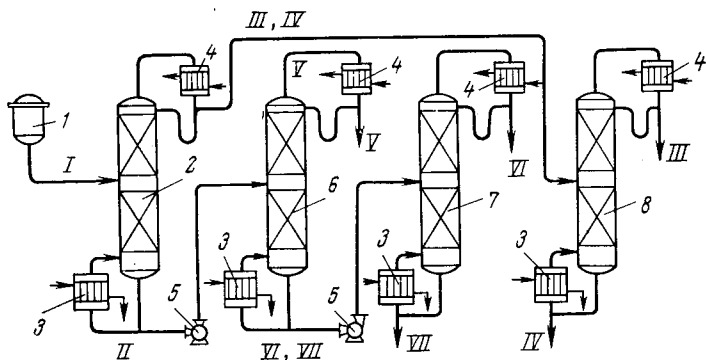


Рис. VI-3. Принципиальные схемы непрерывного процесса ректификации МФДХС:

I — продукт синтеза; *II* — концентрат МФДХС; *III* — низкокипящие хлорсиланы; *IV* — бензол; *V* — промежуточная фракция; *VI* — технический МФДХС; *VII* — высококипящие примеси; *1* — емкость сырья; *2* — колонна для отделения низкокипящих компонентов; *3* — испарители; *4* — конденсаторы; *5* — насосы; *6* — колонна для отделения МФДХС от промежуточной фракции; *7* — колонна для выделения технического МФДХС; *8* — колонна для отделения бензола.

Основные технологические показатели непрерывного процесса разделения приведены в табл. VI.2.

Таблица VI.2. Основные показатели непрерывного процесса ректификации с целью выделения технического МФДХС (рис. VI-3)

Позиция колонн по схеме	Состав, %		N	R
	дистиллята	куба		
2	Легкокипящие МХС и бензол	Концентрат МФДХС — 50%	5,2	3
6	Бензол — 0,5, промежуточные фракции — 90,1, МФДХС — 9,4	МФДХС и высококипящие примеси	24	40
7	Промежуточная фракция — 0,8; МФДХС — 98,7; высококипящие примеси — 0,5	МФДХС — 1,0; высококипящие примеси — 99,0	10	4
8	Легкокипящие МХС — 96,8; бензол — 3,2	Легкокипящие примеси — 4,0; бензол — 95,8; промежуточная фракция — 0,2	19	30

ВЫДЕЛЕНИЕ ЧИСТОГО МФДХС

Для изготовления целого ряда высококачественных кремний-органических продуктов (масел, каучуков и т. п.) необходимо, чтобы МФДХС был свободен от моно- и трифункциональных примесей, а также соединений, содержащих водород-кремниевую связь.

Получаемый после двухстадийной ректификации технический МФДХС содержит следующие примеси (в %):

ДМФХС	0,5—2
ФТХС	0,5—3
Соединения со связью Si—H (МФХС, ФДХС и др.) . .	1—3

В чистом МФДХС содержание основных примесей не должно превышать 0,05—0,07 %.

Отделение указанных примесей, температуры кипения которых близки к МФДХС, путем ректификации представляет большие трудности. Для тонкой очистки МФДХС от трифункциональных примесей и соединений с водород-кремниевой связью применяют химические методы очистки, а от монофункциональной примеси ДМФХС — ректификацию.

Наибольший интерес для очистки МФДХС от примеси ФТХС и соединений с водород-кремниевой связью представляют следующие методы: избирательный гидролиз, частичная этерификация и ацилирование.

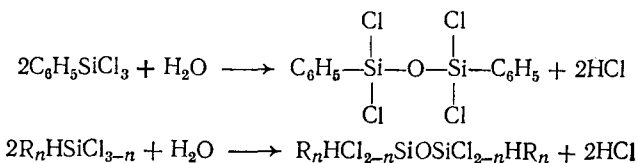
Избирательный гидролиз

Скорости гидролиза органохлорсиланов очень велики, они соизмеримы со скоростями ионных реакций. В работе [567] приведены константы скорости реакции в среде растворителя для ряда органохлорсиланов.

Для получения мономеров высокой чистоты (99,90—99,95 %) рекомендуется предварительно проводить ректификацию с целью концентрирования целевого мономера до 98—99 %.

В отечественной промышленности для очистки МФДХС применяют метод избирательного гидролиза влажным воздухом [288].

Пары воды, вносимые в технический МФДХС с воздухом, вызывают частичный гидролиз не только ФТХС, но и некоторых соединений, содержащих водород, связанный с кремнием. Основные реакции можно представить следующими уравнениями:



Пары воды, необходимые для полного удаления всех примесей, составляют 1,0—1,5% от массы технического МФДХС, загруженного на очистку, а воздух — примерно 2 л/г продукта. В результате такой обработки технического МФДХС удается практически полностью удалить примеси ФТХС и соединений со связью Si—H, превратив их в высококипящие полиорганосилоксаны.

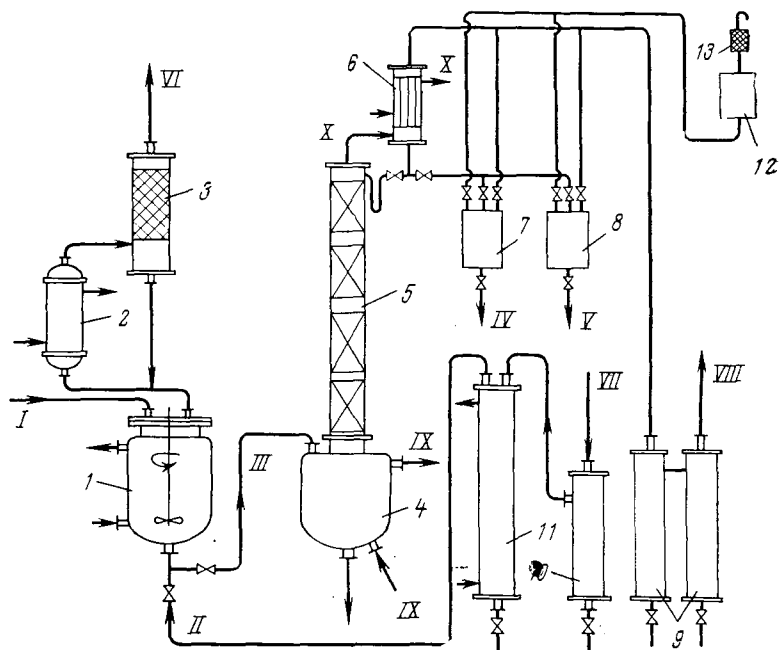


Рис. VI-4. Принципиальная схема очистки технического МФДХС методом избирательного гидролиза:

I — сырье; *II* — влажный воздух; *III* — продукт частичного гидролиза; *IV* — головная фракция; *V* — чистый МФДХС; *VI* — воздух; *VII* — воздух из компрессорного отделения; *VIII* — к вакуумному насосу; *IX* — теплоноситель; *X* — хладагент; *1* — гидролизер; *2* — холодильник; *3* — каплеотбойник; *4* — куб; *5* — ректификационная колонна; *6* — конденсатор; *7* — приемник головной фракции; *8* — приемник чистого МФДХС; *9* — хлоркальциевая ловушка; *10* — фильтр; *11* — увлажнитель; *12* — поглотитель влаги; *13* — огнепреградитель.

Результаты обработки МФДХС, содержащего примеси ФТХС и соединений со связью Si—H, в реакторе с перемешиванием даны в табл. VI.3.

Принципиальная технологическая схема процесса очистки технического МФДХС от примесей представлена на рис. VI-4.

Технический МФДХС загружают в реактор-гидролизер *1*, снабженный турбинной мешалкой и барботером для подачи воздуха, абсолютная влажность которого при нормальных условиях составляет 10—15 г/м³. Из реактора *1* через холодильник *2* и каплеотбойник *3* воздух уходит в атмосферу. Воздух увлажняют в барботере *10*, в котором поддерживают температуру 20—22 °C.

Таблица VI.3. Результаты обработки МФДХС, содержащего примеси ФТХС и соединения со связью Si—H, влажным воздухом в реакторе с мешалкой

Состав исходной смеси, мол. доли				Количество воздуха, л/г смеси	Количество смеси воды с воздухом, моль/моль примеси	Состав смеси хлорсиланов после обработки, мол. доли				Мольное отношение ФТХС:МФДХС		Мольное отношение соединения со связью Si—H:МФДХС		Выход МФДХС, %
МФДХС	ФТХС	ФДХС	МФХС			МФДХС	ФТХС	ФДХС	МФХС	начальное	конечное	начальное	конечное	
0,500	0,500	—	—	2,2	0,67	0,700	0,300	—	—	1	0,43	—	—	70
0,900	0,100	—	—	1,0	1,34	0,981	0,019	—	—	0,1	0,02	—	—	88,9
0,990	0,010	—	—	0,2	1,5	0,998	0,002	—	—	0,01	0,0002	—	—	95
0,945	0,020	0,035	—	1,0	1,91	0,9930	0,006	0,001	—	0,021	0,006	0,037	0,001	80
0,945	0,020	0,035	—	1,5	2,88	0,9994	0,0006	ОТС	—	0,021	0,0006	0,037	—	70
0,953	0,016	0,015	0,016	1,0	1,70	0,9949	0,0046	ОТС	0,0005	0,017	0,0046	0,0325	0,0005	85
0,953	0,016	0,015	0,016	1,5	2,40	0,9992	0,0006	ОТС	0,0002	0,017	0,0008	0,0325	0,0002	80

При достижении содержания продуктов гидролиза в реакционной смеси порядка 20 %, ФТХС не более 0,1 % и соединений со связью Si—H не более 0,05 % обработку технического МФДХС воздухом прекращают и полученный продукт из реактора 1 передают на разделение в куб 4 ректификационной колонны 5 эффективностью 25 теоретических тарелок. При этом от МФДХС отделяют монофункциональную примесь — ДМФХС, которая практически не вступает в химическую реакцию, и высококипящие продукты, образующиеся при обработке влажным воздухом. Оптимальное давление, при котором обеспечивается максимальное разделение смеси ДМФХС — МФДХС, составляет 25—100 мм рт. ст. Отбирают две фракции: головную (в которой концентрируется ДМФХС и часть примесей, не вступивших в реакцию гидролиза) и целевую — чистый МФДХС. Отбор головной фракции проводят при флегмовом числе 30, температуре верха колонны до 105 °С и температуре куба до 180 °С (при остаточном давлении 25 мм рт. ст.). Выход этой фракции составляет 25 % общей загрузки на разгонку. По составу головная фракция близка к техническому МФДХС и может заменить его в производстве ряда полимеров.

После отделения ДМФХС скорость отбора дистиллята увеличивают и при флегмовом числе 10—15 проводят возможно более полное извлечение МФДХС из куба. Температура верха колонны при отборе целевой фракции составляет 107 °С, температура куба — 180—190 °С (при остаточном давлении 25 мм рт. ст.).

В кубе остаются в основном высококипящие продукты реакции. Выход чистого МФДХС составляет в среднем 60 % массы технического МФДХС, поступившей на очистку.

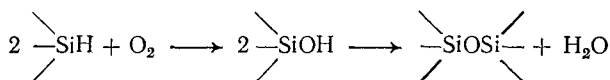
Частичная этерификация в сочетании с окислением и ректификацией

Способ очистки МФДХС, основанный на последовательном сочетании химических методов (окисление и этерификация) с ректификацией, позволяет достаточно полно отделить все примеси [95].

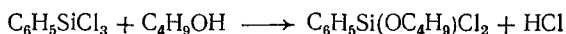
Сначала технический МФДХС обрабатывают сухим воздухом при температуре 150 °С и расходе 2—4 л/г обрабатываемого продукта в реакторе с мешалкой (цель этой операции — удаление примесей со связью Si—H), а затем подвергают частичной этерификации изобутиловым спиртом для удаления примеси ФТХС. Чистый МФДХС выделяют при ректификации полученной реакционной массы.

В результате обработки технического МФДХС сухим горячим воздухом соединения со связью Si—H практически полностью

окисляются кислородом воздуха, превращаясь в высококипящие силоксаны:



При частичной этерификации смеси ФТХС превращаются в высококипящие изобутоксипроизводные:



Расход изобутанола составляет 6—8 % массы технического МФДХС. Температура реакционной массы в процессе частичной этерификации составляет 40—80 °С, температура реакционной смеси после ввода спирта равна 120—150 °С.

Другие методы очистки МФДХС от трифункциональной примеси ФТХС, например ацилирование [341], аминирование [347], а также от примесей, содержащих связь Si—H [353], применения в промышленных условиях не получили.

ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТИЛДИХЛОРФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНА (МДХФДХС) ИЗ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

Метилдихлорфенилдихлорсилан используют для синтеза теплостойких олигоорганосилоксанов, применяемых в качестве гидравлических жидкостей и смазочных масел [107, 108]. Поскольку потребность в МДХФДХС в настоящее время относительно невелика, для его выделения из реакционных смесей применяют установки периодического действия.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МЕТИЛПОЛИХЛОРФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНОВ

Метилполихлорфенилдихлорсиланы получают различными методами: каталитическим хлорированием МФДХС в присутствии иода [151] или треххлористой сурьмы [172] и термической конденсацией трихлорбензола (ТХБ) с метилдихлорсиланом (МДХС) [185, 243].

При каталитическом хлорировании МФДХС наряду с основной реакцией образования хлорзамещенных метилфенилдихлорсилана протекают также побочные реакции расщепления исходных веществ и их хлорзамещенных по связи ароматического кольца с кремнием, а также замещения водорода хлором в ароматических продуктах расщепления, приводящие к образованию МТХС и хлорзамещенных бензола: хлорбензола, дихлорбензола, трихлорбензола, тетрахлорбензола и др. [149, 151].

При термической конденсации МДХС с ТХБ при температуре 550 °С кроме МДХФДХС образуются побочные продукты: МТХС, хлорзамещенные бензола, моно- и полихлорзамещенные МФДХС и бензол.

В табл. VII.1 приведены составы продуктов синтеза, полученных различными методами.

Если исходить из возможности последующего выделения МДХФДХС требуемого качества, то предпочтение следует отдать процессам каталитического хлорирования с треххлористой сурьмой и термической конденсации.

**Таблица VII.1. Состав продуктов каталитического
хлорирования МФДХС и продукта термической конденсации МДХС и ТХБ**

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Постоянные уравнения Антуана (см. табл. I.4)			Содержание компонента в реакционной смеси, %		
			A	B	C	каталитического хлориро- вания в присутствии		термической конденсации
						треххлористой сурьмы	вода	
Метилдихлорсилан	40,4	—	6,561 [172]	963	220	—	—	11,0
Метилтрихлорсилан	66,4	—77,8	7,410 [172]	1457	256	18,6	0,7	23,2
Хлорбензол	132,1	—45,2	7,184 [273]	1556,6	230	0,7	—	2,2
Дихлорбензолы	172—179	—17,6; —24,8; +63,0	7,3258 [273]	1824,6	230	6,7	6,2	7,0
Трихлорбензолы	208—218	+17; +52; +63	—	—	—	16,8	—	30,1
Тетрахлорбензолы	240—254	+46; +54; +138 [273]	—	—	—	9,7	—	—
Метилхлорфенилди- хлорсиланы	239 [29]	—	9,085 [29]	3620	345	0,3	7,1	4,4
Метилдихлорфенилди- хлорсиланы	267—271	—	6,040 [29]	1228 [29]	117	29,5	50,7	17,7
Метилтрихлорфенилди- хлорсиланы	276—280 [172]	—	—	—	—	4,5	18,0	—
Другие полихлорза- мещенные метилфенилди- хлорсиланы	—	—	—	—	—	5,1	18,3	—
Неизвестные примеси	—	—	—	—	—	—	—	4,6

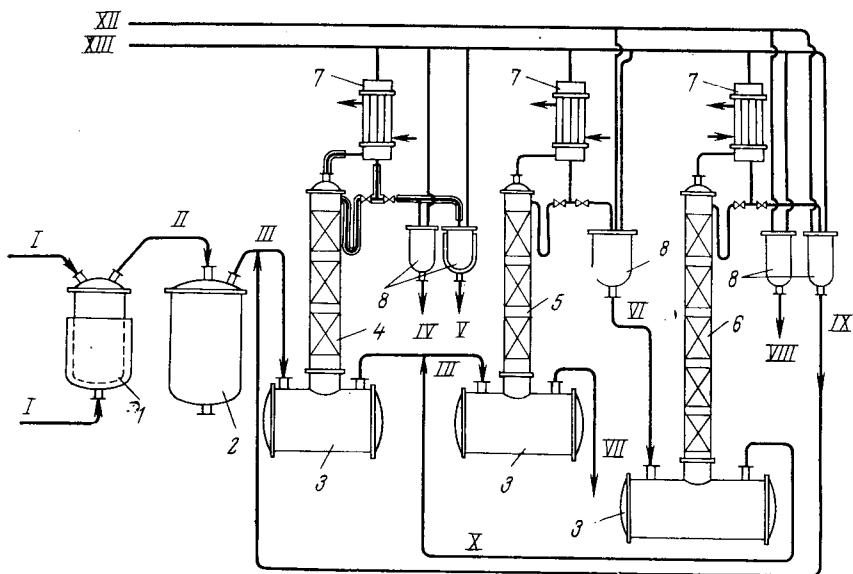


Рис. VII-1. Принципиальная схема получения МДХФДХС методом каталитического хлорирования и разделения продукта синтеза:

I — исходные компоненты (МФДХС и хлор); *II* — реакционная смесь; *III* — кубовый остаток первой стадии; *IV* — фракция МХС; *V* — полихлорбензолы; *VI* — концентрат МДХФДХС; *VII* — кубовый остаток второй стадии; *VIII* — МДХФДХС; *IX* — головная фракция; *X* — кубовый остаток третьей стадии; *XI* — промежуточная фракция; *XII* — к вакуум-нагосу; *XIII* — в атмосферу; *1* — реактор; *2* — сборник реакционной смеси; *3* — кубы; *4* — колонна первой стадии; *5* — колонна второй стадии; *6* — колонна третьей стадии; *7* — конденсаторы; *8* — приемники.

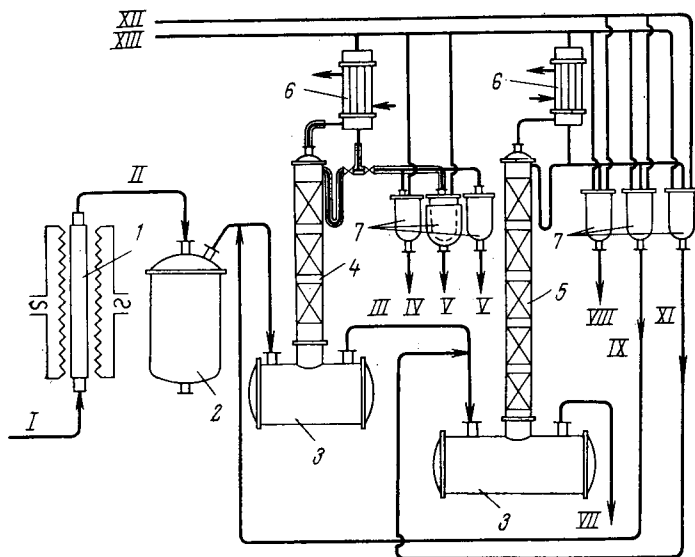


Рис. VII-2. Принципиальная схема получения МДХФДХС методом термической конденсации и разделения продукта синтеза:

I — исходные компоненты (МДХС и ТХБ); *II* — *XIII* — см. рис. VII-1; *1* — реактор; *2* — сборник реакционной смеси; *3* — кубы; *4* — колонна первой стадии; *5* — колонна второй стадии; *6* — конденсаторы; *7* — приемники.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МДХФДХС

Из продукта синтеза необходимо выделить смесь изомеров МДХФДХС, в которой содержание моно- и трихлорзамещенного МФДХС было бы не более 0,5 %.

Чтобы избежать загрязнения МДХФДХС продуктами термического разложения высококипящих компонентов смеси, применяют два варианта ректификации: первый — для разделения продуктов каталитического хлорирования (рис. VII-1), второй — для разделения продукта термической конденсации (рис. VII-2).

Выделение МДХФДХС из продуктов каталитического хлорирования

Смесь продуктов каталитического хлорирования из реактора 1 поступает в сборник 2 и затем на ректификацию в куб 3 ректификационной колонны 4. Ректификацию осуществляют в три стадии. На первой стадии при атмосферном давлении в колонне 4 отделяют МТХС и полихлорбензолы. Оставшиеся продукты хлорирования от одной или нескольких операций первой стадии поступают на вторую стадию ректификации в колонну 6, где при остаточном давлении 20—50 мм рт. ст. концентрат МДХФДХС отделяют от кубовых остатков.

Полученный при нескольких операциях второй стадии концентрат МДХФДХС направляют на третью стадию ректификации в колонну 6, где в виде дистиллята сначала отбирают головную фракцию, затем фракцию чистого МДХФДХС. Кубовый остаток третьей стадии, содержащий значительное количество МДХФДХС, направляют на вторую стадию ректификации. Головную фракцию третьей стадии ректификации, состоящую из полихлорбензолов, МХФДХС и МДХФДХС, возвращают на ректификацию в колонну 4.

Кубовый остаток второй и полихлорбензолы первой стадий ректификации являются отходами производства. Фракцию МТХС первой стадии направляют на переработку в отделение метилхлорсиланов.

Чистота МДХФДХС составляет 99,8 % (смесь пара- и орто-изомеров) независимо от состава реакционной смеси и применяемого катализатора. Выход МДХФДХС в случае использования в качестве катализатора иода составляет 35—40 % веса реакционной смеси и 17—20 % в случае использования треххлористой сурьмы. В обоих случаях выход МДХФДХС от потенциального содержания его в реакционной смеси составляет 70—80 %.

Разделительная способность ректификационных колонн 4 и 5 равна 10, а колонны 6 — 20 теоретическим тарелкам. Первую и вторую стадии ректификации можно осуществлять в одной колонне, если она приспособлена для работы при атмосферном давлении и вакууме.

Основные параметры процесса трехстадийной ректификации даны в табл. VII.2.

Таблица VII.2. Показатели ректификации реакционных смесей процессов каталитического хлорирования МФДХС и термической конденсации МДХС с ТХБ

Метод синтеза	Номер стадии разделе- ния	акция	Температура, °С		Давление, мм рт. ст.	Флегмовое числ	
			куба	верха		начальный период	конечный период
Каталитическое хлориро- вание	1	Метилтрихлорсилан	110—160	66—67	760	2	3
		Полихлорбензолы	160—270	67—250	760	2	10
		Кубовый остаток	Более 270	—	760	—	—
	2	Концентрат	160—220	140—170	20	5	15
		Кубовый остаток	—	—	—	—	—
	3	Головная фракция	160—165	140—145	20	10	20
		Метилдихлорфенилдихлорсилан	165—170	145—149	20	5	20
		Кубовый остаток	Более 170	—	20	—	—
Термическая конденсация	1	Метилхлорсиланы	80—200	40—100	760	3	5
		Хлорбензол и дихлорбензол	200—240	100—208	760	3	5
		Трихлорбензол	240—260	208—218	760	3	5
		Кубовый остаток	Более 260	—	760	—	—
	2	Головная фракция	160—165	110—130	30	10	20
		Промежуточная фракция	165—166	130—150	30	20	20
		Метилдихлорфенилдихлорсилан	166—185	150—154	30	10	25
		Кубовый остаток	Более 185	—	30	—	—

Выделение МДХФДХС из продукта термической конденсации

Смесь МДХС и ТХБ в заданном массовом соотношении направляют в трубчатый реактор 1, где при температуре 550—575 °С они вступают во взаимодействие. Продукты реакции собирают в сборнике 2 и затем направляют на первую стадию ректификации в куб 3 ректификационной колонны 4. При атмосферном давлении отбирают три фракции: метилхлорсиланы, смесь хлорбензола с дихлорбензолом и трихлорбензол. Остающийся в кубе концентрат МДХФДХС направляют на вторую стадию ректификации в куб 3 колонны 5. Вследствие малого содержания основного компонента в реакционной смеси на вторую стадию загружают концентрат МДХФДХС от трех или четырех операций первой стадии.

При ректификации в колонне 5 отбирают следующие фракции: головную фракцию, состоящую из неотогнанных на первой стадии ДХБ, ТХБ и МХФДХС; промежуточную фракцию, состоящую из 8—10% МХФДХС, 4—5% неизвестной примеси и 80—90% МДХФДХС, и фракцию МДХФДХС чистотой 99,6—99,8%. В конце операции проводят отжим МДХФДХС из куба; для этого чередуют работу колонны с отбором и без отбора дистиллята. В кубе колонны остаются высококипящие продукты термической конденсации. Параметры данного процесса ректификации см. в табл. VII.2.

Эффективность колонн такая же, как для первой и третьей стадий выделения МДХФДХС из продуктов каталитического хлорирования.

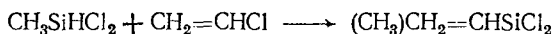
ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТИЛВИНИЛДИХЛОРСИЛАНА (МВДХС)

Метилвинилдихлорсилан применяют для получения каучуков специальных марок [46, 82], поэтому к чистоте продукта предъявляют достаточно высокие требования, она должна составлять 99,5—99,9%.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МВДХС

Реакция хлористого винила с кремнием в присутствии меди протекает медленно, причем конверсия хлористого винила невелика [4, 46, 397]. Основным процессом промышленного получения МВДХС является высокотемпературная термическая конденсация, при которой хлористый винил взаимодействует с метилдихлорсиланом при температуре 560—580 °С.

Кроме основной реакции образования МВДХС



протекают также другие реакции, приводящие к образованию целого ряда побочных продуктов, что в первую очередь связано с разложением целевых и исходных продуктов в присутствии выделяющегося хлористого водорода [46]. Образуются также газообразные продукты: водород, этилен, метан, этан.

В табл. VIII.1 приведены данные по содержанию основных продуктов реакции в конденсате синтеза.

Таблица VIII.1. Состав основных компонентов
продукта синтеза метилвинилдихлорсилана

Показатель	Компонент									Высокиепри- меси
	ХВ	ТХС	МДХС	ЧХК	МТХС	ДМДХС	ДМВХС	ВТХС	МВДХС	
Температура кипения, °С	—18	31,8	41	57,6	66,4	70,3	82,5	92	93	Свыше 93
Содержание в смеси, %	До 8	До 35	До 5	До 9	До 1	Следы	До 1	35—70	До 8	

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА МВДХС

Принципиальная схема производства МВДХС представлена на рис. VIII-1.

Смесь хлористого винила и метилдихлорсилана поступает в подогреватель 1, где нагревается и испаряется при температуре 150°C . Пары сырья направляют в реактор 2, работающий при атмосферном давлении и температуре до 580°C .

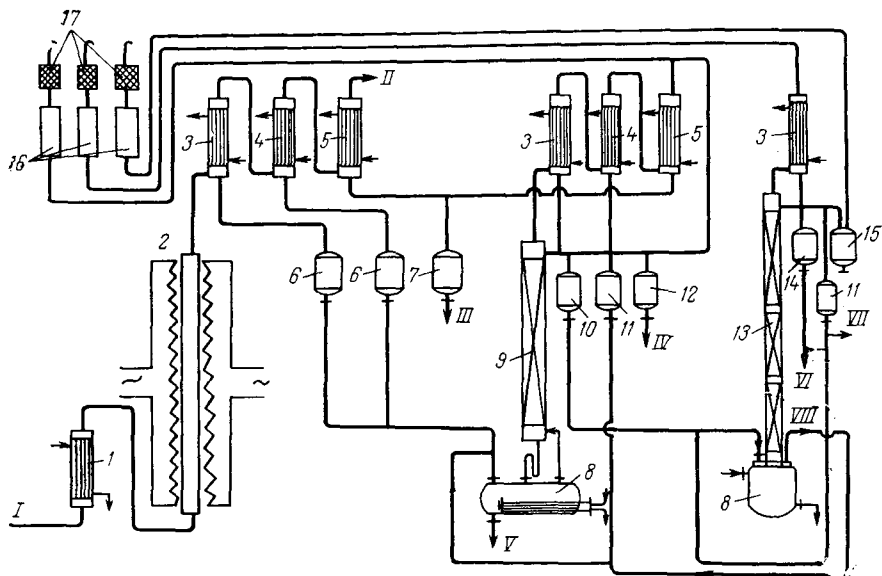


Рис. VIII-1. Принципиальная схема производства метилвинилдихлорсилана:

1 — сырье (смесь ХВ и МДХС); 11 — в систему улавливания хлористого водорода; III — возвратный ХВ; IV — фракция метилхлорсиланов; V, VIII — высококипящие кубовые остатки; VI — головная фракция; VII — промежуточная фракция; I — испаритель; 2 — реактор; 3 — водяные конденсаторы; 4 — конденсаторы, охлаждаемые рассолом (-15°C); 5 — конденсаторы, охлаждаемые фреоном (-50°C); 6 — приемники продуктов синтеза; 7 — приемник ХВ; 8 — кубы ректификационных колонн; 9 — ректификационная колонна первой ступени; 10 — приемник технического МВДХС; 11 — приемники промежуточных фракций; 12 — приемник фракции метилхлорсиланов; 13 — ректификационная колонна второй ступени; 14 — приемник головной фракции; 15 — приемник чистого МВДХС; 16 — поглотитель влаги; 17 — огнепреградитель.

Из реактора продукты термической конденсации поступают в систему конденсаторов-холодильников 3—5, где осуществляется парциальная конденсация этих продуктов.

Ректификацию продуктов синтеза проводят в две ступени.

Выделение технического МВДХС. На первую ступень ректификации загружают продукт, находящийся в одном из приемников 6, или смесь продуктов из обоих приемников. В первом случае условия выделения технического МВДХС улучшаются.

Колонна 9 первой ступени имеет разделительную способность 15—20 теоретических тарелок и служит для грубого деления ис-

ходной смеси на фракции. Колонна работает с флегмовым числом 40—50.

При увеличении температуры в кубе 8 остаточный хлористый винил будет отгоняться и конденсироваться во фреоновом конденсаторе 5, откуда ХВ возвращается на синтез.

Затем отбирают фракцию при температуре верха колонны до 42 °С и при температуре в кубе колонны до 87—91 °С. В этой фракции содержится примерно от 10 до 85% МДХС, который направляют вновь на синтез. Непосредственно перед отбором следующей фракции колонна некоторое время работает без отбора продукта (при полном возврате флегмы), чтобы по возможности более полно отделить МТХС и ДМДХС от МДХС.

После отделения фракции МДХС отбирают фракцию метилхлорсиланов при температуре верха колонны до 65—70 °С и температуре в кубе колонны до 94 °С. Эта фракция содержит 1,5—3% МДХС, 60—70% МТХС и 25—30% ДМДХС.

В приемник 11 отбирают фракцию в интервале температур верха колонны от 65—70 до 91 °С и при температуре куба до 96 °С. В эту фракцию входят следующие компоненты: 40—50% МТХС, 20—25% ДМДХС, 5—10% ДМВХС, до 10% ВТХС и до 10% МВДХС; ее возвращают на повторную ректификацию с целью выделения МВДХС.

В приемник 10 отгоняют технический МВДХС, который должен содержать не более 10% ВТХС и ДМВХС (содержание гидролизующего хлора не более 52%; плотность не более 1,100). Из этого продукта получают чистый МВДХС. К концу процесса ректификации температура верха колонны достигает 93 °С, куба — 120 °С.

По окончании отбора фракции технического МВДХС из системы выводят высококипящие продукты синтеза.

Выделение чистого МВДХС. Технический МВДХС из приемника 10 загружают в куб 8 колонны 13 второй ступени ректификации, где выделяют головную и промежуточную фракции, а также высококипящие компоненты, главным образом продукты гидролиза. Колонна работает при атмосферном давлении и флегмовом числе, равном 40—50.

При отборе головной фракции температура верха колонны достигает 75 °С, а куба — 90—95 °С. К концу отбора фракции флегмовое число увеличивают, переходя на работу при полном возврате флегмы с целью более полного отделения метилхлорсиланов от диметилвинилхлорсилана. Фракцию метилхлорсиланов собирают в приемник 14, откуда ее выводят в систему ректификации метилхлорсиланов или возвращают на повторную ректификацию (если не был достаточно тщательно отделен ДМВХС). В состав указанной фракции входят 65—70% МТХС и 30—35% ДМДХС.

Далее при флегмовом числе 40—50 отбирают промежуточную фракцию, которую направляют в приемник 11. При этом темпера-

тура верха колонны постепенно возрастает до 93 °С, а температура в кубе — до 100 °С. Процесс контролируют с помощью хроматографа, либо по анализу пробы дистиллята на содержание гидролизующего хлора; при подходе к отбору целевого продукта оно должно достигнуть примерно 50,1% (теоретическое содержание гидролизующего хлора в ВТХС 66%, в МВДХС 50,3%).

В конце отбора фракции режимы работы колонны при флегмовом числе 50 и полном возврате флегмы чередуют до получения устойчивой величины содержания гидролизующего хлора в дистилляте.

В составе промежуточной фракции содержатся 30—40% ВТХС, 30—40% МВДХС и до 1% ДМВХС. Эту фракцию подвергают повторной ректификации с целью выделения МВДХС, а также других входящих в нее компонентов.

Затем приступают к отбору целевого компонента — чистого МВДХС — в приемник 15. Фракцию отбирают при флегмовом числе 50, к концу операции его уменьшают до 40; в самом конце операции чередуют работу колонны с отбором и без отбора дистиллята. При снижении содержания гидролизующего хлора в дистилляте менее чем до 50,1% операцию заканчивают. Этому моменту соответствуют температура верха колонны 93—94 °С, температура куба — до 110 °С и избыточное давление в кубе колонны 0,2—0,3 кгс/см². Выход чистого продукта составляет 50—55% массы исходного технического продукта за одну операцию ректификации.

Для выделения чистого МВДХС применяют ректификационные колонны эффективностью 55—60 теоретических тарелок.

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ

В зависимости от основных структурных единиц, образующих молекулу олигоорганосилоксанов, их подразделяют на несколько групп, представленных в табл. IX.1.

Таблица IX.1. Основные типы олигоорганосилоксанов

Тип олигомеров	Основная структурная единица
Олигодиметилсилоксаны	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Олигодиетилсилоксаны	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Олигометилфенилсилоксаны	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Олигодиметилметилфенилсилоксаны	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_m$
Олигоорганосилоксаны, содержащие пространственные радикалы и другие элементы асимметрии (где R—CH ₃ ; R'—C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₉ и др.)	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{R}'' \end{array} \right]_m$
Олигоорганосилоксаны, содержащие в радикале гетероатомы Cl, F, P, S и др. (где R чаще всего CH ₃ ; R'—CH ₃ — _z X _z , C ₆ H ₅ — _z X _z , C ₃ H ₇ — _z X _z и др., X—Cl, F, S, P и др.)	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]_m$

Большинство перечисленных олигоорганосилоксанов получают методом гидролитической конденсации органохлорсиланов с последующей каталитической перегруппировкой продуктов гидролиза. Продукты реакции представляют собой сложные смеси, состоящие из большого числа соединений, кипящих в широком интервале температур от 100 (при 760 мм рт. ст.) до 350 °С и выше (при 1—2 мм рт. ст.).

Состав и свойства реакционных смесей зависят от условий синтеза, чистоты применяемых исходных мономеров, их соотношения и других факторов. Такие сложные смеси обычно не находят самостоятельного применения.

Одним из важных этапов производства олигоорганосилоксанов является выделение товарных продуктов из сложных реакционных смесей. В промышленности находят применение индивидуальные соединения, либо отдельные фракции, кипящие в достаточно узком диапазоне температур, либо высококипящие кубовые остатки, обладающие малой испаряемостью.

Несмотря на разнообразие типов производимых олигоорганосилоксанов и многообразие применяемых исходных веществ, а также различие способов получения и технологических режимов, получение большинства олигоорганосилоксанов проводится на типовом оборудовании и по типовой схеме; исключение составляют каталитическая деструкция, фенилирование алкоксигрупп и некоторые другие процессы.

Технологическая схема получения олигоорганосилоксанов состоит из следующих основных стадий:

- 1) гидролиз или согидролиз исходных мономеров;
- 2) нейтрализация продукта гидролиза;
- 3) каталитическая перегруппировка;
- 4) разделение продукта гидролиза или каталитической перегруппировки.

Принципиальная технологическая схема периодического процесса производства олигоорганосилоксанов представлена на рис. IX-1. В гидролизер 4 загружают воду и затем с определенной скоростью вводят смесь хлорсиланов из мерника 3, поддерживая при этом постоянную температуру в аппарате 4.

По окончании ввода смеси хлорсиланов реакционную массу перемешивают в течение 1—2 ч, после чего выключают мешалку, дают смеси отстояться в течение часа и затем сливают нижний слой, представляющий собой 20—25 %-ную соляную кислоту. Верхний слой — гидролизное масло перегружают в нейтрализатор 5, где его перемешивают с 2 %-ным раствором кальцинированной соды, либо хлористого натрия или промывают водой до нейтральной реакции (рН не менее 6). Нейтрализованный продукт отфильтровывают на фильтре 6 и перегружают в приемник 7, откуда его направляют либо на разгонку в перегонный куб 15, либо на каталитическую перегруппировку в аппарат 9. В аппарате 9 смесь циклических и линейных олигомеров подвергают каталити-

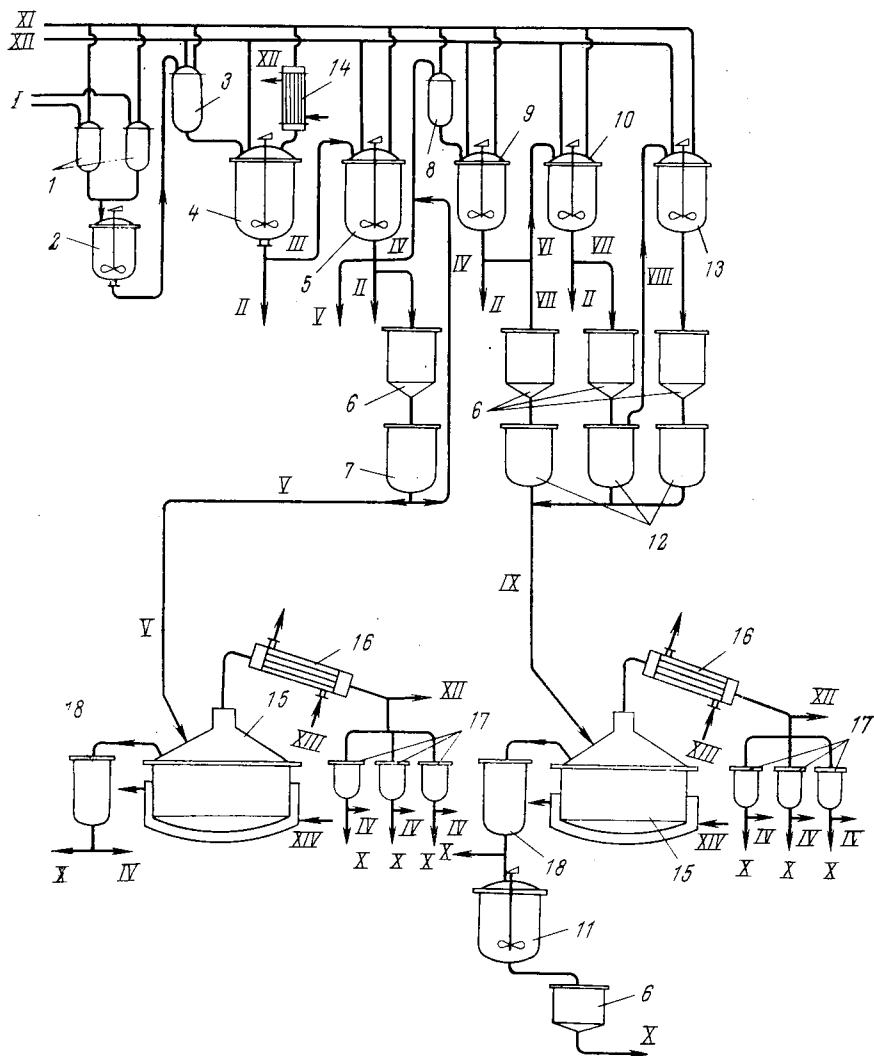


Рис. 1X-1. Принципиальная схема производства олигоорганосилоксанов:

1 — ввод органохлорсиланов; II — вывод кислых стоков; III — продукт гидролиза на нейтрализацию; IV — продукт на каталитическую перегруппировку; V — продукт гидролиза на разгонку; VI — продукт каталитической перегруппировки на нейтрализацию; VII — продукт каталитической перегруппировки на фильтрацию; VIII — продукт каталитической перегруппировки на очистку; IX — продукт каталитической перегруппировки на разгонку; X — готовый продукт на комплектацию; XI — в атмосферу; XII — к вакуум-наосу; XIII — хладагент; XIV — теплоноситель; 1 — сборники исходных органохлорсиланов; 2 — смеситель органохлорсиланов; 3 — мерник органохлорсиланов; 4 — гидролизер; 5 — нейтрализатор продукта гидролиза; 6 — нутч-фильтры; 7 — приемник продукта гидролиза; 8 — сборник продукта гидролиза; 9 — реактор каталитической перегруппировки; 10 — нейтрализатор продукта КП; 11 — аппарат для очистки готового продукта; 12 — приемники продукта каталитической перегруппировки; 13 — аппарат для очистки продукта каталитической перегруппировки; 14 — холодильник; 15 — перегонные кубы; 16 — конденсаторы-холодильники; 17 — приемники дистиллята; 18 — приемники кубового остатка.

ческой перегруппировке в присутствии катализатора (глины «КИЛ», серной кислоты и др.). В случае применения в качестве катализатора кислоты или щелочи к продукту каталитической перегруппировки добавляют воду в количестве, соответствующем 50 % реакционной массы, смесь перемешивают. После отстаивания нижний слой сливают, а верхний направляют на нейтрализацию в аппарат 10.

Нейтрализованный продукт фильтруют на фильтре 6, собирают в приемник 12 и затем подвергают очистке активированным углем в аппарате 13. Очищенный продукт после фильтра 6 направляют на разгонку в дистилляционный куб 15.

В случае применения в качестве катализатора глины «КИЛ» продукт каталитической перегруппировки из реактора 9 направляют на фильтрацию и затем на разгонку в куб 15.

В дистилляционных кубах 15 от продуктов гидролиза или каталитической перегруппировки отгоняют растворитель или легкокипящие фракции.

Жидкости некоторых марок, полученные после разгонки, подвергают дополнительной очистке активированным углем в аппарате 11. Легкие фракции направляют на каталитическую перегруппировку. Товарные жидкости изготавливают путем смешения жидкостей, полученных при различных операциях (комплектация товарной продукции).

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Олигодиметилсилоксановые жидкости могут иметь линейную, циклическую и разветвленную структуры. Жидкости циклической структуры, как правило, являются полупродуктами для получения каучуков, жидкостей линейной структуры и др.

Разделение олигодиметилциклосилоксанов

Состав продукта синтеза олигодиметилциклосилоксанов. Олигодиметилсилоксаны циклической структуры получают при гидролизе диметилдихлорсилана или диметилдиэтоксисилана [312, 329, 483]. При гидролизе диметилдихлорсилана кислая среда способствует образованию соединений с низким молекулярным весом, в то время как гидролиз в щелочной среде приводит к образованию высокомолекулярных циклических соединений. Образование этих соединений способствует гидролиз диметилдиэтоксисилана на кислотном катализаторе.

В табл. IX.2 приведены принятые условные обозначения функциональных единиц.

Состав продукта гидролиза диметилдихлорсилана, полученного в кислой среде, представлен в табл. IX.3.

Для практических целей важен максимальный выход чистых низкомолекулярных циклов. С этой целью проводят деполимери-

Таблица IX.2. Условные обозначения функциональных единиц

Условное обозначение	Звено	Структурная формула	Функциональность	Мольная доля сил-оксизвеньев
<i>M</i>	Триметилсилоксановое	$O_{0,5}Si(CH_3)_3$	1	<i>m</i>
<i>D</i>	Диметилсилоксановое	$OSi(CH_3)_2$	2	<i>d</i>
<i>T</i>	Метилдихлорсилоксановое	$O_{1,5}Si(CH_3)$	3	<i>t</i>

зацию продукта гидролиза в присутствии твердых гидроокисей щелочных металлов [83]. В результате получают смесь низкомолекулярных циклов, состоящую из 1—2% D_3 , 70—85% D_4 и 13—14% D_5 ; выход равен 95%.

Таблица IX.3. Состав и свойства соединений, входящих в продукт гидролиза диметилдихлорсилана [312]

Соединение	Условное обозначение	Содержание, %	$t_{\text{кип}}$, °C	$t_{\text{пл}}$, °C	d_4^{20} , г/см ³	Кэффи-циент преломления n_D^{20}	ν , см ⁻¹
Гексаметилциклотрисилоксан	D_3	1	134	64,5	(*)	(*)	(*)
Октаметилциклотетрасилоксан	D_4	25—30	175	17,6	0,9558	1,3968	2,53
Декаметилциклопентасилоксан	D_5	15—20	210	—38	0,9593	1,3982	4,46
Додекаметилциклогексасилоксан	D_6	4—5	245	—3	0,9672	1,4015	7,80
Тетрадекаметилциклогептасилоксан	D_7	1,5—2	154 (20)**	—26	0,9730	1,4040	11,77
Высокомолекулярные циклы	Свыше D_7	40—50	—	—	—	—	—

* Вещество находится в твердом состоянии.

** В скобках указано остаточное давление.

Технологическая схема производства низкомолекулярных олигодиметилциклосилоксанов приведена на рис. IX-2 [83].

В гидролизер 3 непрерывного действия подают диметилдихлорсилан чистотой не менее 99,5% и воду в соотношении 1 : 2. Полученный гидролизат после расслаивания в сосуде 5 нейтрализуют и подают в деполимеризатор 7, в который одновременно поступает 50%-ный раствор едкого калия. В процессе нагревания в деполимеризаторе образуется равновесная система полимер — циклосилоксаны. При отгонке циклосилоксанов равновесие в деполимеризаторе сдвигается в сторону образования циклосилоксанов.

Отогнанные циклосилоксаны после конденсатора 8 собирают в приемниках 9 и после сушки хлористым кальцием направляют на дальнейшую переработку.

Кубовый остаток, подвергаемый многократной деполимеризации (до 150 раз), сливают в деполимеризатор 10, в котором производят дополнительное выделение низкомолекулярных циклов следующего состава: 15% D_3 ; 60% D_4 ; 20% D_5 и 5% D_6 .

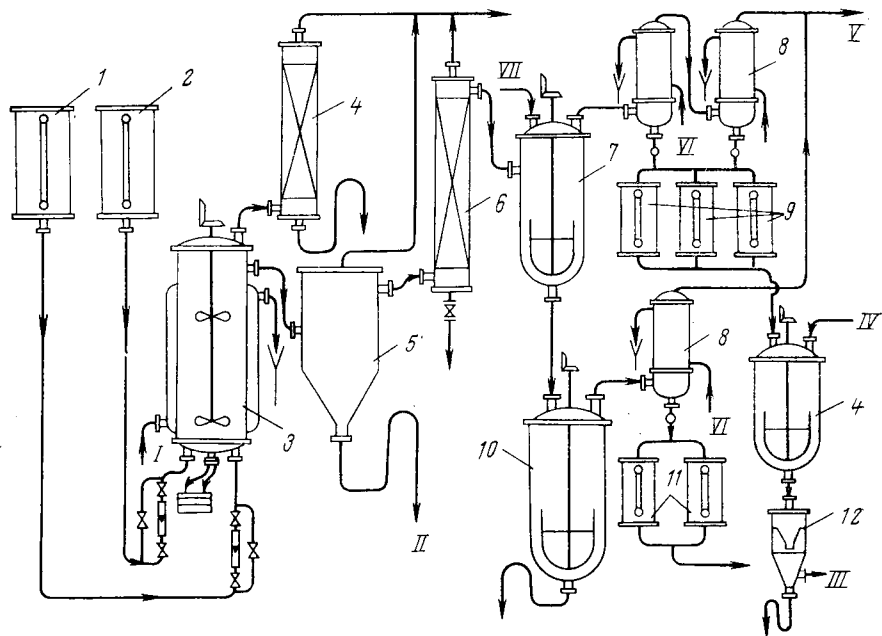


Рис. IX-2. Принципиальная схема производства низкомолекулярных олигодиметилциклосилоксанов:

I — холодагент; *II* — техническая соляная кислота; *III* — на поликонденсацию; *IV* — CaCl_2 ; *V* — к вакуум-наосу; *VI* — вода; *VII* — KOH ; 1 — мерник диметилдихлорсилана; 2 — мерник воды; 3 — гидролизер; 4 — осушители; 5 — флорентийский сосуд; 6 — нейтрализатор; 7 — деполимеризатор; 8 — конденсаторы; 9 — сборники деполимеризата; 10 — деполимеризатор кубового остатка; 11 — сборники деполимеризата; 12 — фильтр.

Получаемые низкомолекулярные циклы практически свободны от примеси трифункциональных соединений. Их используют для получения каучука и олигомеров или направляют на ректификацию.

Технологическая схема разделения диметилциклосилоксанов. Сведений по разделению диметилциклосилоксанов в литературе крайне мало. В лабораторных условиях выделены и охарактеризованы диметилциклосилоксаны с числом атомов кремния от 3 до 9 [312, 483, 546].

Для опытных и промышленных целей необходимо выделять смесь низкомолекулярных циклов из гидролизата, а в отдельных случаях также D_3 и D_4 чистотой 99,9% и выше из деполимеризата.

Выделение низкомолекулярных технических олигодиметилсилоксанов из гидролизата осуществляют в кубах периодического действия (см. рис. IX-1) путем отгонки низкомолекулярных продуктов при температуре в кубе до 210—260 °С и остаточном давлении 3—5 мм рт. ст. Кубовый остаток разгонки гидролизата является жидкостью ПМС-200А.

Отогнанные низкомолекулярные циклы (их состав см. табл. IX.3) являются полупродуктами, и их направляют на каталитическую перегруппировку. Выход этих соединений составляет примерно 50% загрузки гидролизата на разгонку.

Выделение D_3 и D_4 из деполимеризата можно осуществить в колоннах периодического либо непрерывного действия в зависимости от масштабов производства. Колонны периодического действия имеют разделительную способность 25—30 теоретических тарелок. Ректификацию проводят при атмосферном давлении.

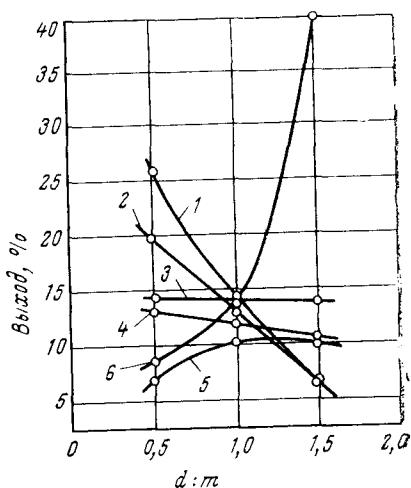
Разделение

α, ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов

Состав продукта синтеза α, ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов. Олигодиметилсилоксаны линейного строения $[MD_nM]$ могут быть синтезированы различными методами:

Рис. IX-3. Влияние мольного соотношения диметил- и триметилсилоксанов (d:m) на выход линейных олигодиметилсилоксанов:

1 — M_2 ; 2 — M_2D ; 3 — M_2D_2 ;
4 — M_2D_3 ; 5 — M_2D_4 ; 6 — кубовый остаток.



согидролизом смеси триметилэтоксисилана и диметилдиэтоксисилана [482];

согидролизом триметилхлорсилана и диметилдихлорсилана [329];

каталитической перегруппировкой гексаметилдисилоксана M_2 с октаметилциклотетрасилоксаном D_4 [311, 546, 607].

В последнем случае в качестве катализаторов применяют серную кислоту [433, 570, 607], хлорное железо, активированную глину «КИЛ» [220], гидроокиси щелочных металлов [482] и др. Этот метод синтеза получил наибольшее распространение.

Наиболее подробно изучен состав продукта синтеза низковязких полиметилсилоксанов, в котором число атомов кремния не превышает 10 [221, 433, 607] (табл. IX.4 и IX.5).

Таблица IX.4. Состав α,ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов

Соединение	Состав продукта синтеза, %				
	согидролиз триметил- этоксисилана и диметил- этоксисилана при $m:d=1$ [482]	каталитическая перегруппиров- ка в присут- ствии серной кислоты $m:d=2$ [607]	каталитическая перегруппиров- ка в присут- ствии серной кислоты $m:d=0,5$ [433]	каталитическая пере- группировка в при- сутствии глины «КИЛ» [220]	
				$m:d=2$	$m:d=1$
M_2	17,0	34,4	7,26	30,8	17,1
D_3	—	—	0,05	—	—
MDM	18,3	24,9	9,24	27,5	14,5
D_4	1,6	0,5	1,79	0,4	1,2
MD_2M	13,6	16,1	10,40	15,2	12,5
D_5	—	—	1,44	0,3	0,8
MD_3M	12,4	12,2	10,00	11,8	12,5
D_6	—	—	0,41	—	—
MD_4M	6,2	5,6	9,23	8,1	10,0
D_7	—	—	0,11	5,9	—
MD_5M	6,3	2,6	8,31		9,0
D_8	—	3,7	—		—
MD_6M	6,1		7,06		5,0
MD_7M	6,1		6,18		3,7
MD_8M	12,4		5,06		2,9
MD_9M			4,17		2,0
Кубовый остаток					11,8

Таблица IX.5. Содержание циклических олигомеров в продукте синтеза α,ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов

$m:d$	$D_4:M_2$	Расчетный молеку- лярный вес	Суммарное содержа- ние циклов, %
0,5	1:1	459	3,8
0,5	1:1	459	4,7
0,2	2,5:1	904	7,7
0,125	4:1	1348	8,9
0,00016	3500:1	$1 \cdot 10^6$	12,8

Продукт синтеза олигодиметилсилоксанов, независимо от метода получения, представляет собой смесь олигомеров преимущественно линейного строения. Содержание олигомеров циклического строения зависит от соотношения моно- и дифункциональных звеньев, участвующих в реакции [433, 607]. С изменением мольного отношения $m : d$ меняется и относительное содержание олигомеров линейного строения (рис. IX-3). Из индивидуальных

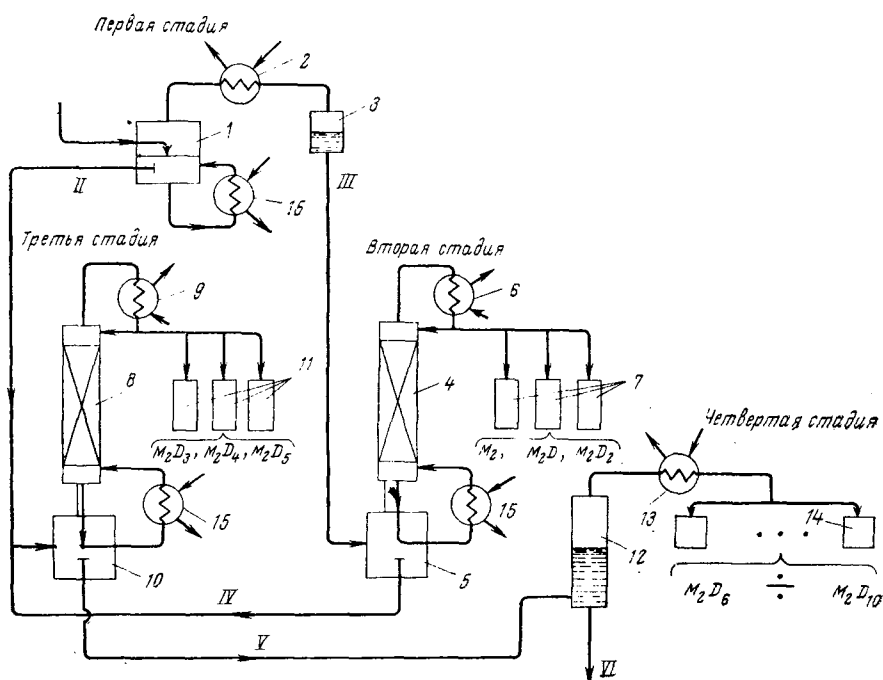


Рис. IX-4. Принципиальная схема разделения низковязких олигодиметилсилоксанов:

I — исходная смесь; II — ПМС ($t_{\text{кип}} > 250^\circ \text{C}$); III — ПМС ($t_{\text{кип}} < 250^\circ \text{C}$); IV — кубовый остаток; V — ПМС ($\eta_{20} > 3 \text{ сСт}$); VI — кубовый остаток (ПМС-10); 1 — куб первой стадии; 2 — конденсатор ПМС; 3 — приемник ПМС; 4 — ректификационная колонна второй стадии; 5 — куб колонны 4; 6 — дефлегматор второй стадии; 7 — приемники M_2D , M_2D , M_2D_2 и промежуточных фракций; 8 — ректификационная колонна третьей стадии; 9 — дефлегматор третьей стадии; 10 — куб колонны 8; 11 — приемники M_2D_3 , M_2D_4 , M_2D_5 и промежуточных фракций; 12 — пленочная колонна; 13 — холодильник четвертой стадии; 14 — приемники $M_2D_6 - M_2D_{10}$; 15 — испарители.

соединений в чистом виде выделены линейные олигомеры с числом атомов кремния от 2 до 10.

Смеси олигомеров более высокого молекулярного веса разделяют на узкие фракции, представляющие собой смеси близкокипящих олигомергомологов, путем вакуумной разгонки, хроматографической адсорбции или фракционного осаждения [119, 122, 205].

Технологическая схема производства α, ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов. Технологический процесс производства олигодиметилсилоксанов линейной структуры состоит из следующих основных стадий:

- гидролиз диметилдихлорсилана;
- отгонка низкомолекулярных циклов;
- гидролиз триметилхлорсилана;
- каталитическая перегруппировка низкомолекулярных циклов с гексаметилдисилоксаном;
- разделение продукта каталитической перегруппировки;
- очистка и комплектация готовой продукции.

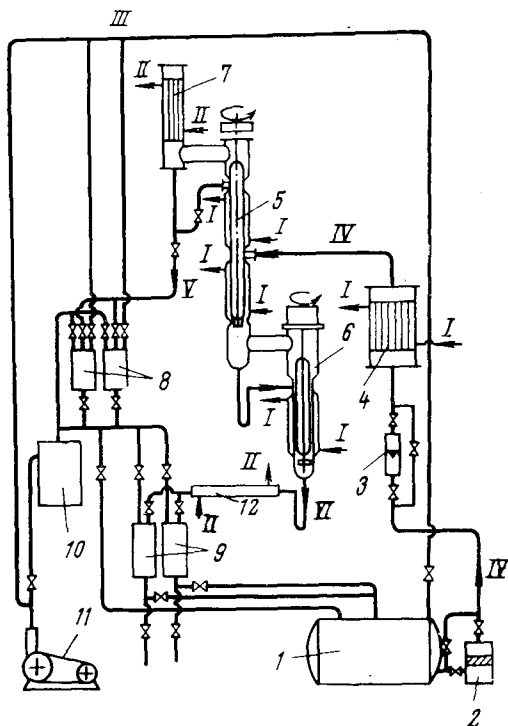


Рис. IX-5. Принципиальная схема непрерывного процесса разделения олигоорганосилоксанов на роторном ректификаторе:

I — теплоноситель; *II* — хладагент; *III* — в атмосферу; *IV* — исходное сырье; *V* — дистиллят; *VI* — кубовый остаток; *1* — емкость исходного сырья; *2* — дозирующий насос; *3* — расходомер; *4* — подогреватель сырья; *5* — ректификатор; *6* — испаритель; *7* — конденсатор; *8* — сборники дистиллята; *9* — сборники кубового остатка; *10* — ловушка; *11* — вакуум-насос; *12* — холодильник.

Стадии, относящиеся к гидролизу исходных мономеров, осуществляют непрерывным способом по схеме, приведенной на рис. IX-2, а каталитическую перегруппировку — периодическим способом по схеме, приведенной на рис. IX-1. В зависимости от объемов производства разделение продукта гидролиза диметил-

дихлорсилана и каталитической перегруппировки может быть периодическим (рис. IX-1, IX-4) или непрерывным (рис. IX-5, IX-6).

На каталитическую перегруппировку загружают низкомолекулярные циклосодержащие соединения и гексаметилдисилоксан. В зависимости от соотношения звеньев M и D получают жидкости различных марок. В качестве катализатора используют глину «КИЛ» и др.

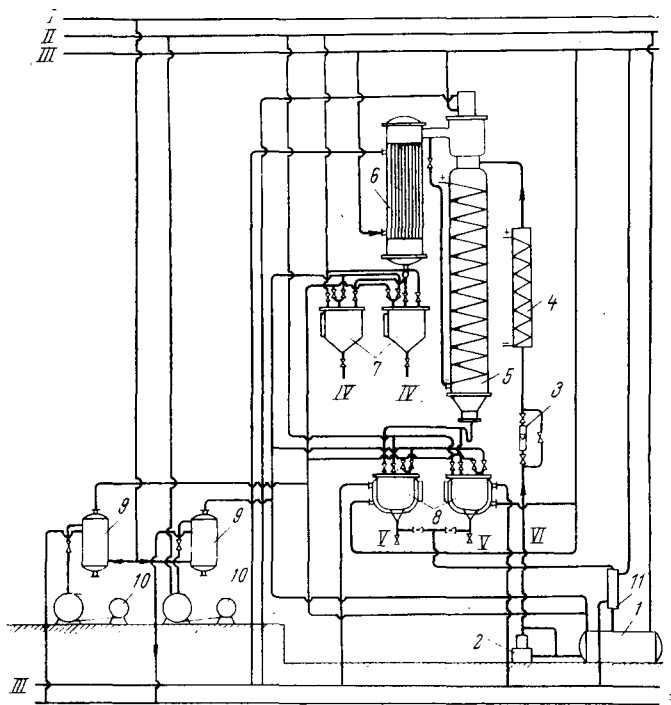


Рис. IX-6. Принципиальная схема непрерывного процесса разделения олигоорганосилоксанов на роторном испарителе:

I — хладагент (от -10 до -40°C); II — в атмосферу; III — хладагент ($10-25^{\circ}\text{C}$); IV — дистиллят; V — кубовый остаток; VI — исходное сырье; I — емкость исходного сырья; 2 — дозировочный насос; 3 — расходомер; 4 — подогреватель сырья; 5 — дистиллятор; 6 — конденсатор; 7 — сборники дистиллята; 8 — сборники кубового остатка; 9 — ловушки; 10 — вакуум-насосы; 11 — холодильник.

Технологическая схема разделения низковязких α,ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов (вязкость от 1 до 10 сСт при 20°C). Схема приведена на рис. IX-4. Исходный продукт синтеза при атмосферном давлении разделяют в перегонном кубе 1 и получают дистиллят и кубовый остаток (первая стадия). Дистиллят содержит 25—30% M_2 , 25—30% M_2D , 20—25% M_2D_2 , 2—5% D_4 и около 20% высококипящих олигомеров. Кубовый остаток состоит из следующих компонентов: 1—5% M_2D_2 , 1—3% M_2D_3 ,

15—20% M_2D_4 , 15—20% M_2D_5 и приблизительно 45% высококипящих олигомеров.

Полученные продукты подвергают ректификации. Дистиллят, содержащий наиболее легкокипящие компоненты, направляют в куб 5 атмосферной ректификационной колонны 4, после которой в приемники 7 отбирают M_2 , M_2D , M_2D_2 и промежуточные фракции (вторая стадия). Высококипящие компоненты разделяют в кубе 10 ректификационной колонны 8, где при остаточном давлении 20 мм рт. ст. выделяют M_2D_3 , M_2D_4 , M_2D_5 и две промежуточные фракции, которые собирают в приемники 11 (третья стадия).

Кубовые остатки второй стадии присоединяют к высококипящим олигоорганосилоксанам и направляют на разделение в куб 10 третьей стадии.

Кубовые остатки третьей стадии, представляющие собой смесь олигомеров, число атомов кремния которых составляет от 8 до 15, а вязкость при 20 °C — от 4 до 10 сСт, разделяют в перегонном кубе с дефлегматором или в пленочной колонне 12 при остаточном давлении 1—2 мм рт. ст. (четвертая стадия). При этом получают жидкости, вязкость которых составляет от 4 до 9 сСт, по молекулярному весу они соответствуют M_2D_6 , M_2D_7 , M_2D_8 , M_2D_9 и т. д. Эти фракции отбирают в приемники 14. Вязкость кубового остатка порядка 10 сСт.

Промежуточные фракции, получаемые на различных стадиях, накапливают и затем направляют на повторную ректификацию.

Чистота целевых продуктов (M_2 , M_2D , M_2D_2 , M_2D_3 , M_2D_4 и M_2D_5) по основному компоненту составляет 98—99% и выше.

Для разделения низковязких олигоорганосилоксанов применяют колонны насадочного типа с кольцами Рашига, уложенными внавал или регулярно [309].

Параметры процесса разделения и характеристики продуктов даны в табл. IX.6.

В некоторых случаях для разделения продукта синтеза низковязких олигодиметилсилоксанов на первой стадии вместо перегонного куба 1 применяют ректификационную колонну эффективностью до 10 теоретических тарелок. В этом случае на первой стадии отбирают три фракции: в первой содержится до 95—99% M_2 , во второй до 80—90% M_2D , а в третьей до 70% M_2D_2 . Вторую и третью фракции направляют на ректификацию в колонну 4 с целью выделения чистых M_2D и M_2D_2 .

Технологическая схема периодического процесса разделения олигодиметилсилоксанов. Продукт каталитической перегруппировки α,ω -гексаметилолигодиметилсилоксанов вязкостью от 5 до 1000 сСт и выше разделяют в перегонном кубе периодического действия 15 (см. рис. IX-1). При остаточном давлении 3—5 мм рт. ст. отделяют наиболее низкокипящие фракции. Температурные пределы отбора целевых фракций и их выходы в зависимости от вязкости сырья представлены в табл. IX.7.

Таблица IX.6. Показатели процесса разделения низковязких олигодиметилсилоксанов и свойства целевых продуктов

Фракция	Давление в верхней части аппарата, мм рт. ст.	Интервал температур отбора фракции, °C	N	R		Характеристики			Выход, %
				начало отбора	конец отбора	n_D^{20}	d_4^{20}	$v_{20}^{\text{сСт}}$	
Первая стадия									
Дистиллят	760	100—205	1	0	0	1,3860	—	1,17	52
Кубовый остаток		Выше 250				1,3959	—	3,57	48
Вторая стадия									
M_2	760	99—100	20	2	2	1,3775	0,7638	0,7	23
Первая промежуточная		100—150		5	10	1,3830	—	—	5
M_2D		150—151		5	5	1,3850	0,8200	1,11	22
Вторая промежуточная		151—190		10	10	1,3895	—	—	6
M_2D_2		190—191		10	15	1,3900	0,8532	1,65	14
Третья стадия									
Головная	20	72—112	10—12	10	10	1,3910	—	—	10
M_2D_3		112—113		5	15	1,3930	0,8755	2,31	16
Первая промежуточная		113—132		15	20	1,3938	—	—	3
M_2D_4		132—133		15	20	1,3948	0,8910	2,90	12
Вторая промежуточная		133—152		20	20	1,3952	—	—	5
M_2D_5		152—154		15	20	1,3965	0,9010	3,50	6
Четвертая стадия									
M_2D_6	1—2	135—150	2—3	2	3	1,3975	0,9100	4,0	10—40
M_2D_7		150—165		2	3	1,3981	—	5,0	10—20
M_2D_8		165—180		2	3	1,3988	—	6,2	10—20
M_2D_9		180—195		2	3	1,3996	—	7,8	1—15
M_2D_{10}		195—200		—	—	1,4020	—	8—10	2—25
Кубовый остаток		—		—	—	—	—	—	

Т а б л и ц а 1X.7. Параметры периодического процесса разделения продукта каталитической перегруппировки олигодиметилсилоксанов (вязкостью свыше 5 сСт)

Вязкость при 20 °С, сСт	Остаточное давление, мм рт. ст.	Температура отбора, °С						Выход целевого продукта, %
		1-я фракция		2-я фракция		3-я фракция		
		в парах	в жидкости куба	в парах	в жидкости куба	в парах	в жидкости куба	
5,6	2—5	100—130	130—150	—	—	—	—	30—35
10	2—5	150—170	160—200	170—200	200—230	—	—	35—40
15, 20, 25	2—5	150—170	До 210	170—230	До 250	—	—	55—60
30, 40, 50	2—5	150—170	До 220	170—230	До 250	—	—	55—70
60	2—5	150—170	До 220	170—230	До 300	230—260	До 300	70—80
70, 1000	2—5	150—170	До 220	170—230	До 300—320	230—260	До 300—320	70—90

http://chemistry-chemists.com

сле отгонки легкокипящих фракций жидкость в кубе охлаждают под вакуумом до 180—200 °С, затем выгружают, анализируют и направляют на комплектацию. Легкокипящие фракции накапливают и возвращают на каталитическую перегруппировку. В случае если отогнанные фракции удовлетворяют предъявляемым требованиям, их используют как готовый продукт.

Технологическая схема непрерывного процесса разделения олигодиметилсилоксанов. При большом объеме производства олигодиметилсилоксанов вязкостью выше 5 сСт разделение гидролизата и продукта каталитической перегруппировки можно проводить непрерывным способом (рис. IX-5 и IX-6).

Продукт гидролиза или каталитической перегруппировки подают через подогреватель 4 (см. рис. X и IX-6) в роторный ректификатор (или дистиллятор) 5, где его разделяют на дистиллят и кубовый остаток. При разделении гидролизата дистиллят состоит из смеси низкомолекулярных диметилциclosилоксанов, а кубовый остаток является жидкостью, вязкость которой примерно равна 200 сСт. В случае разделения продукта каталитической перегруппировки в дистилляте концентрируют легкокипящие, а в кубе наиболее высококипящие олигомеры. Кубовые остатки являются целевыми продуктами; в зависимости от получаемой марки жидкости их вязкость при 20 °С составляет от 40 до 1000 сСт и выше.

Применяемый для разделения пленочный роторный дистиллятор выполнен по типу аппаратов фирмы «Самбай» [363]. Можно руководствоваться также типом пленочного роторного ректификатора с жесткими лопатками [269] или роторной колонны системы Кишбаума — Штора [552], о конструкции которой см. гл. XII.

Ниже приведены параметры разделения олигодиметилсилоксанов на роторном пленочном испарителе с целью получения жидкости ПМС-400:

Вязкость при 20 °С, сСт	380
Температура при остаточном давлении 2 мм рт. ст., °С	
на входе в испаритель	85—90
на выходе паров из испарителя	90—100
на выходе кубового остатка	170—190
Удельная нагрузка по жидкости, кг/(ч·м ²)	200—250
Выход целевого продукта, %	95

Разделение олигодиметилсилоксанов разветвленной структуры

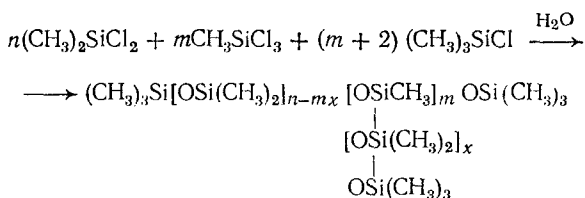
Олигодиметилсилоксаны разветвленной структуры получают путем реакции гидролитической поликонденсации диметилдихлорсилана, метилтрихлорсилана и триметилхлорсилана с

Таблица IX.8. Состав и свойства олигодиметилсилоксанов, содержащих соединения разветвленной структуры

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}^*$	$t_3, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20} г/см ³	ν , сСт	Содержание, %
M_2	100	—68	1,3772	0,7638	0,66	15—18
M_2D и M_3T	150—151	—90	1,3854	0,8200	1,13	15—18
M_2D_2 и M_3T	194—195	—136	1,3900	0,8550	1,74	12—15
M_2D_3 и M_3DT	112—113 (20)	—134	1,3925	0,8721	2,33	10—14
M_2D_4 и M_3D_2T	132—133 (20)	—133	1,3950	0,8920	3,07	9—12
M_2D_5 и M_3D_3T	154—155 (20)	—112	1,3965	0,9047	3,78	5—10
$M_2D_6 \div M_2D_{15}$ и $M_3D_4T \div M_{m+2}D_{15-2m}T_m$	155		1,4005	0,9291	8,20	15—25
Полимеры циклической структуры (D_4 — D_6)	134—245	От 17 до —26	—	—	—	2—5

* В скобках указаны остаточные давления, мм рт.ст.

последующей каталитической перегруппировкой продукта гидролиза в присутствии глины «КИЛ» [214, 318]



Наряду с реакцией образования олигомеров разветвленной структуры идут реакции с образованием олигомеров линейной и в незначительной степени циклической структур.

Температура застывания олигодиметилсилоксанов с пространственным радикалами сдвигается в область ниже минус 100 °С. В то же время другие свойства, характерные для олигодиметилсилоксанов линейного строения, сохраняются, несмотря на введение метилсилсесквиоксанных звеньев [221].

Состав продукта синтеза, полученного при мольном соотношении исходных компонентов $d : t : m = 1 : 0,22 : 1,3$, представлен в табл. IX.8.

Соединения, содержащие метилсилсесквиоксанные звенья, перегоняются вместе с соответствующими линейными гомологами.

При разделении реакционной смеси получают жидкости, представляющие собой смеси олигомеров линейной и разветвленной структур. Суммарное содержание линейных и разветвленных гомологов должно составлять приблизительно 95—99 %.

Выделение жидкостей указанных марок из продукта синтеза принципиально не отличается от выделения чистых линейных олигомеров M_2D , M_2D_2 и др. Технологическая схема и параметры этого процесса приведены на рис. IX-4 и в табл. IX.6.

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛИГОДИЭТИЛСИЛОКСАНОВ

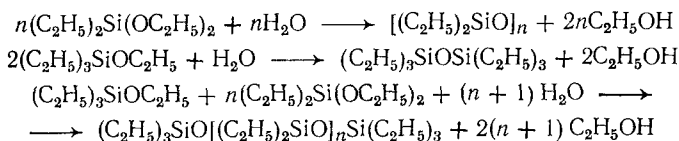
Состав продуктов синтеза олигодиэтилсилоксанов

Олигодиэтилсилоксановые жидкости получают с помощью двух основных методов [4, 14, 16, 116]:

гидролиза этилэтоксисиланов с последующей каталитической перегруппировкой продукта гидролиза;

гидролиза диэтилдихлорсилана с последующей каталитической перегруппировкой смеси продукта гидролиза с линейными олигомерами.

Гидролиз смеси этилэтоксисиланов приводит к образованию нескольких олигомерных продуктов:



Кроме того, в смеси присутствуют олигоэтилсилоксаны, содержащие концевые группы OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. При наличии в исходной смеси этилтриэтоксисилана в состав продукта синтеза входят олигомеры с этилсилесквиоксановыми звеньями.

Гидролиз диэтилдихлорсилана приводит к образованию олигомеров циклической структуры, обладающих различными молекулярными весами.

В целях увеличения выхода основного продукта и завершения процесса конденсации по остаточным гидроксильным и этоксильным группам проводят каталитическую перегруппировку смеси линейных и циклических олигоэтилсилоксанов [16].

При каталитической перегруппировке происходит изменение строения и длины цепей олигоэтилсилоксанов. Смесь линейных и циклических олигоэтилсилоксанов, полученных после каталитической перегруппировки, носит название жидкости СГС. Получают следующие жидкости: СГС-1,7; СГС-1,8; СГС-2,0; СГС-2,1; СГС-3,0 и СГС-3,5.

При получении олигоэтилсилоксанов на основе ДЭДХС исходную смесь, подаваемую на каталитическую перегруппировку, составляют из продукта гидролиза ДЭДХС и низкомолекулярных линейных олигомеров.

Состав продукта гидролиза ДЭДХС в кислой среде приведен в табл. IX.9.

Таблица IX.9. Состав продукта гидролиза диэтилдихлорсилана в кислой среде

Соединение	$t_{\text{кип}}$ при 1 мм рт. ст., °C	Содержание, %	n_D^{20}	d_4^{20} , г/см ³	t_z , °C
Гексаэтилциклотрисилоксан	91	25—30	1,430	0,9549	99
Октаэтилциклотетрасилоксан	127	30—40	1,4336	0,9640	—64
Высококипящие циклосилоксаны	Выше 127	30—45	—	—	—50

Составы продуктов каталитической перегруппировки этилсилоксанов линейной и циклической структур в присутствии глины «КИЛ» представлены в табл. IX.10 и IX.11.

Состав продукта каталитической перегруппировки определяется средней функциональностью исходной смеси и не зависит от степени полидисперсности и размера молекул олигомеров [116].

Таблица IX.10. Состав продукта каталитической перегруппировки олигодиэтилсилоксанов в присутствии глины «КИЛ» [116]

Соединение или фракция	$t_{кип}$ при 2 мм рт. ст., °C	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}	Содержание, % при отно- шении $m:d$	
				2	1
Гексаэтилдисилоксан	72—73	0,8449	1,4339	30,1	4
Промежуточная 1	73—113	—	—	10,6	0,5
Октаэтилтрисилоксан	113—114	0,8860	1,4391	23,5	18
Промежуточная 2	114—151	—	—	4,3	4,1
Декаэтилтетрасилоксан	151	0,9073	1,4419	15,5	12,8
Промежуточная 3	151—188	—	—	6,0	10,8
Додекаэтилпентасилоксан	188—189	0,9233	1,4438	2,7	10,0
Тетрадекаэтилгексасилоксан	—	0,9336	1,4450	1,0	10,6
Кубовый остаток	—	—	—	6,3	29,2

Таблица IX.11. Состав продукта каталитической перегруппировки смесей индивидуальных и технических олигомеров в присутствии глины «КИЛ»

Температурный интервал отбора фракций, °C	Состав фракции	Сырье					
		смесь гексаэтилдисилоксана и октаэтилцикло-тетрасилоксана при $m:d=1,8$			технические смеси линейных и циклических олигомеров при $m:d=1,8$		
		выход, %	η , сСт	$M_{ср}$	выход, %	η , сСт	$M_{ср}$
До 110	Гексаэтилдисилоксан	9,2	—	250	4,6	—	260
110—150	Октаэтилтрисилоксан	21,4	6,2	350	25,6	5,6	340
150—200	Декаэтилтетрасилоксан и додекаэтилпентасилоксан	40,5	15,6	510	34,9	20,2	520
Кубовый остаток	Олигомеры, молекулярный вес которых $M>550$	28,6	56,7	880	34,9	52,2	860

При соотношении $m : d = 2$ продукт синтеза состоит в основном из олигомеров линейной структуры; при уменьшении отношения $m : d$ до 0,136 содержание олигомеров циклической структуры возрастает до 50% (см. табл. IX.13).

Технологическая схема производства олигоэтилсилоксанов

Технологический процесс производства олигоэтилсилоксанов состоит из следующих стадий:

- синтез этилэтоксисиланов;
- гидролиз этилэтоксисиланов или диэтилдихлорсилана;
- отгонка толуола от продукта гидролиза;

каталитическая перегруппировка продукта гидролиза этилэтоксисиланов;

каталитическая перегруппировка продукта гидролиза диэтилдихлорсилана с низкомолекулярными линейными олигоэтилсилоксанами;

каталитическая перегруппировка легких фракций;

разгонка жидкостей СГС и продукта каталитической перегруппировки;

комплектация готовой продукции.

Используют периодический способ, типовую схему и типовое оборудование (см. рис. IX-1).

Для каждого целевого продукта устанавливают среднюю функциональность исходной смеси, расчет проводят по содержанию кремния. Для некоторых жидкостей установлена зависимость между содержанием кремния в исходной смеси и вязкостью продукта каталитической перегруппировки [116].

Разделение олигоэтилсилоксанов периодическим способом

Отгонка толуола от гидролизного масла. Отгонку толуола от гидролизного масла проводят в перегонных кубах периодического действия по схеме, приведенной на рис. IX-1.

В начале процесса отгонку ведут при атмосферном давлении. При достижении температуры куба 140 °С и снижении скорости отбора дистиллята в 3—5 раз в системе постепенно создают разрежение (остаточное давление 150—200 мм рт. ст.) и проводят окончательную отгонку растворителя до температуры в кубе 150 °С. Полученный продукт должен содержать не более 1—2 % толуола.

Разгонка жидкости СГС и продукта каталитической перегруппировки. При разделении жидкости СГС, а также продукта каталитической перегруппировки основной задачей является выделение узких фракций, которые удовлетворяли бы определенным требованиям. Разделение на такие фракции осуществляют в перегонных кубах периодического действия при остаточном давлении 1—2 мм рт. ст.

В зависимости от задач производства разделение продуктов синтеза проводят при различных режимах (приведенных в табл. IX.12), которые обеспечивают получение основных фракций и кубовых остатков олигоорганосилоксанов; на основе последних комплектуют товарные жидкости [266].

Так, при разгонке жидкостей СГС-1,8, СГС-2,0 и СГС-2,1, а также продукта каталитической перегруппировки (вариант 1-ый) стремятся к получению приборных масел, демпфирующих жидкостей, смазок и др.

При разгонке жидкости СГС-3 и продукта каталитической перегруппировки (вариант 2-ой) ориентируются на получение

**Таблица IX.12. Режимы разделения жидкости СГС
и продукта каталитической перегруппировки***

Разделяемый продукт синтеза	Температурные интервалы отборов (в парах), °C	Выход жидкости, %
Жидкости СГС-1,8; СГС-2,0 и СГС-2,1	80—110	1,0—1,2
	110—150	12,0—13,0
	150—185	24,0—26,0
	185—250	15,0—16,0
	Выше 250	43,0—47,0
Жидкость СГС-3	80—110	12—13
	110—190	48—52
	Выше 190	30—34
Продукт каталитической перегруппировки 1-й вариант	80—110	1,4—2,2
	110—190	19,0—22,0
	190—240	35,0—40,0
	Выше 240	36,0—40,0
	80—170	53—60,0
	Выше 170	40—47,0

* При остаточном давлении 1—2 мм рт. ст.

промежуточных продуктов, которые в дальнейшем подвергаются повторной разгонке для получения продуктов малой степени полидисперсности.

По элементному составу олигоэтилсилоксаны соответствуют смеси олигомеров линейной и циклической структур и отличаются главным образом степенью полимеризации [116] (табл. IX.13).

**Таблица IX.13. Содержание С, Н и Si (%) олигоэтилсилоксанов
и их свойства [116]**

M _{ср}	С	Н	Si	n _D ²⁰	t _{всп} °C	v, cСт при температуре			Примерный состав	
						60 °C	20 °C	—60 °C	циклические	линейные
571	47,9	10,3	26,7	1,4418	120	15,3	38,2	1548	50	50
268	—	—	19,61	1,4361	—	1,4	2,7	39,4	—	100
374	49,2	10,3	26,7	1,4350	120	5,0	11,5	246	60	40
415	48,1	10,3	27,2	1,4384	145	9,6	27,7	813	40	60
491	47,9	10,2	27,5	1,4420	175	20,2	45,4	1067	70	30
1274	47,6	10,7	27,5	1,4474	282	94,1	296	14042	Смесь разветвленных соединений	

Например, для фракции, выкипающей при 110—150 °C, степень полимеризации составляет в среднем 3—4, для фракций, кипящих выше 250 °C, она равна 12—16.

Выделение жидкости для вакуум-насосов. Олигоэтилсилоксановая жидкость подобно другим кремнийорганическим жидкостям (олигометилфенилсилоксанам) применяется в качестве рабочего масла диффузионных насосов [116, 261, 434, 490, 508].

Качество вакуумных жидкостей зависит прежде всего от их состава. Применяемые вакуумные масла являются либо смесью олигомеров, кипящих в определенных достаточно узких температурных пределах, либо индивидуальными соединениями. Наличие примесей отрицательно сказывается на основных свойствах жидкостей (предельный вакуум и давление насыщенных паров). Легколетучие примеси приводят к увеличению давления насыщенных паров жидкости и тем самым ухудшают предельный вакуум в системе; присутствие высококипящих примесей приводит к увеличению мощности, расходуемой на обогрев насоса, что, в свою очередь, может привести к частичному разложению продукта.

При получении олигоэтилсилоксановой жидкости для вакуум-насосов из продукта синтеза необходимо выделить узкую фракцию, кипящую в интервале температур 120—160 °С при $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.

Исходным сырьем служит либо жидкость СГС-3, либо продукт каталитической перегруппировки (см. табл. IX.12).

Выделение жидкости осуществляют в две стадии. На первой в перегонном кубе от продукта синтеза отделяют легкокипящие фракции до температуры в парах 190 °С. Полученный кубовый остаток направляют на вторую стадию разделения в пленочный аппарат типа ДВ-2 или ДВ-3 [143], работающий при давлении 0,1—0,2 мм рт. ст., и получают ряд узких фракций массой 2—3 кг каждая. Отбор контролируют по вязкости. Из полученных фракций комплектуют искомую жидкость; выход составляет в среднем 25 % продукта синтеза. Приведем примерный состав этой жидкости (в %):

$(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_4Si(C_2H_5)_3$	8—13
$(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_5Si(C_2H_5)_3$	14—17
$(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_6Si(C_2H_5)_3$	23—28
$(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_7Si(C_2H_5)_3$	18—22
$(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_8Si(C_2H_5)_3$	8—15
Кубовый остаток	—

Разделение олигоэтилсилоксанов непрерывным способом

Отгонку толуола от жидкости СГС и продукта каталитической регруппировки, а также отделение низкокипящих фракций от указанных продуктов можно осуществлять также непрерывным способом на роторных тонкопленочных испарителях. Технологическая схема этого процесса аналогична разделению олигодиметилсилоксанов (см. рис. IX-6); технологические параметры приведены в табл. IX.14.

**Таблица IX.14. Параметры процесса отгонки толуола
от жидкости СГС и продукта каталитической перегруппировки
на роторном испарителе**

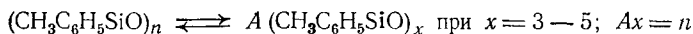
Удельная нагрузка жидкости, кг/(ч·м ²)	Температура, °С			Количество про- дуктов, %		Содержа- ние толуола после отгонки, %	Характерис- тика продук- та	
	на входе в испари- тель	на вы оде паров	на выходе кубового остатка	дистил- лят	кубовый остаток		у при 20 °С, сСт	t _{всп} °С
200	95—105	110—111	140—145	42,0	58,0	1	220	256
240	100—105	112—114	150—160	40,0	60,0	3	210	250
300	95—105	110—114	135—145	46,0	54,0	9,5	195	245
420	90—106	110	137—140	49,5	50,5	8	197	249

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛИГОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

Разделение олигометилфенилциклосилоксанов

Состав продукта синтеза. Для получения низкомолекулярных циклосилоксанов применяют методы термической [121, 291, 428, 513] и термокаталитической деструкции [33, 308].

Наиболее высокие и стабильные выходы триметилтрифенилциклотрисилоксана, представляющего наибольший интерес, получают при термокаталитической деструкции метилфенилциклосилоксанов в присутствии LiOH



Если из продуктов реакции отбирать триметилтрифенилциклотрисилоксан, то направление реакции можно сдвигать в сторону образования $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3$. Обычно процесс термокаталитической деструкции совмещают с процессом ректификации. При проведении термокаталитической деструкции метилфенилсилоксанов в кубе ректификационной колонны состав отбираемого дистиллята зависит от эффективности ректификационного оборудования.

Технологическая схема производства олигометилфенилциклосилоксанов включает гидролиз метилфенилдихлорсилана (МФДХС), отгонку толуола от продукта гидролиза, деструкцию продукта гидролиза с выделением технических циклов и ректификацию продукта деструкции [308].

Гидролиз МФДХС и отгонку толуола от продукта гидролиза проводят на типовом оборудовании в соответствии со схемой, приведенной на рис. IX-1. Для выделения технических низкомолекулярных циклов применяют ректификационные насадочные колонны эффективностью 5—7 теоретических тарелок. Перед отгонкой толуола в продукт гидролиза, загруженного в перегонный куб, добавляют необходимое количество водного раствора гидрата окиси лития. После отгонки азеотропной смеси вода — толуол и толуола продукт гидролиза направляют на деструкцию,

которую проводят при остаточном давлении 2—10 мм рт. ст. и температуре в кубе 300—350 °С, причем предусматривают непрерывный отбор низкомолекулярных циклов в верхней части колонны (флегмовое число 2—4). Кубовый остаток сливают в отдельную емкость.

Выход низкомолекулярных циклов составляет 90—95 %.

Полученные низкомолекулярные циклы направляют в куб ректификационной колонны, где при остаточном давлении 2—10 мм рт. ст. отбирают головную фракцию при флегмовом числе 4—6. Выход этой фракции составляет 0,5—1,5 %.

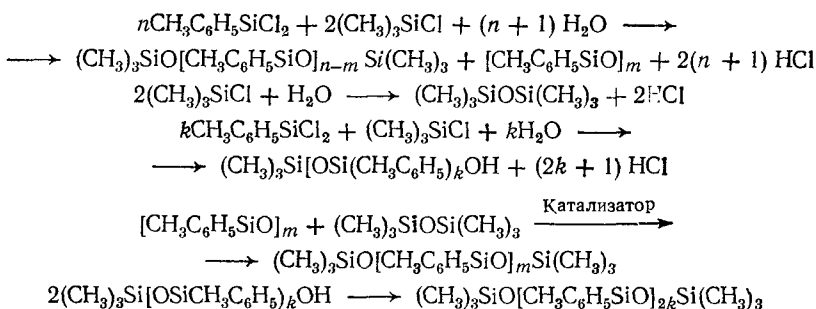
Отбор целевой фракции $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3$ проводят при флегмовом числе 2—3 в начале отгонки и 4—6 в конце отбора фракции.

Фракцию $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_4$ возвращают на деструкцию или после накопления подвергают ректификации с целью выделения чистого тетрамера. Выход целевой фракции составляет около 60—70 % за одну операцию.

В препаративных целях для выделения изомеров $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3$ и $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_4$ применяют ступенчатую кристаллизацию [513] или газожидкостную препаративную хроматографию [475, 530].

Разделение олигометилфенилсилоксанов, получаемых из ТМХС и МФДХС

Состав продукта синтеза. При гидролитической конденсации МФДХС с ТМХС и последующей каталитической перегруппировке получают смеси олигомеров линейного и циклического строения [119, 120, 122, 123, 513]



Наиболее подробно (включая разделение на индивидуальные соединения) исследован состав низкомолекулярных олигометилфенилсилоксанов [93] (табл. IX.15).

Продукты синтеза состоят на 75—85 % из олигомеров, отгоняющихся до 300 °С (при остаточном давлении 1—2 мм рт. ст.), и на 15—26 % из кубового остатка, который нельзя отогнать при этих условиях.

Составы олигометилфенилсилоксанов, полученных при со- гидролизе МФДХС и ТМХС и больших молярных соотношениях

Таблица IX.15. Состав олигометилфенилсилоксанов, полученных гидролитической конденсацией МФДХС и ТМХС

Соединение	Содержание, %	
	согидролиз МФДХС и ТМХС (2,6:2) с термической стабилизацией	согидролиз МФДХС и ТМХС (2,5:2) с каталитической перегруппировкой в присутствии серной кислоты
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	1—2	1—2
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	12—20	10—15
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	10—16	12—16
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	13—16	20—25
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	10—15	8—15
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	7—13	7—13
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_n$; $n=3-4$	3—9	4—10
Кубовый остаток	16—27	15—25

(от 3 : 2 до 11 : 2) различными способами (гидролитическая конденсация, обработка продуктов гидролитической конденсации серной кислотой и гидроокисью калия), представлены кривыми распределения по содержанию кремния и величине коэффициента рефракции; эти данные позволяют качественно оценить состав продуктов синтеза [119, 122].

Количественная оценка содержания линейных и циклических соединений, основанная на различном содержании кремния, представлена в табл. IX.16.

Таблица IX.16. Распределение линейных (I) и циклических (II) соединений в метилфенилсилоксанах, масс. % [122]

Мольное соотношение МФДХС:ТМХС	Метод получения*	Молекулярный вес фракций									
		300—400		400—500		500—600		600—700		300—700	
		I	II	I	II	I	II		II	I	II
3:2	КПК	0,0	12,3	3,2	11,5	3,7	14,4	4,5	16,1	11,4	54,3
	КПЩ	0,3	20,9	2,3	14,0	3,9	12,6	3,6	12,4	10,1	59,9
7:2	КПК	1,1	3,8	4,8	5,1	7,7	4,8	5,6	6,6	19,2	20,3
	КПЩ	0,2	12,0	2,7	7,2	5,3	6,5	5,9	8,9	14,1	34,6
9:2	КПК	1,3	1,8	7,0	3,3	6,4	4,0	5,3	4,7	20,0	13,8
	КПЩ	1,9	5,4	6,2	4,6	7,8	3,7	—	—	15,9	13,7
11:2	КПК	—	—	—	—	6,0	5,6	9,7	5,0	15,7	10,6
	КПЩ	0,0	2,5	1,3	4,1	6,0	4,3	10,2	3,6	17,5	14,5

* КПК — каталитическая перегруппировка в присутствии H_2SO_4 ; КПЩ — каталитическая перегруппировка в присутствии KOH .

Олигометилфенилсилоксаны молекулярного веса 300—700 представляют собой смесь циклических и линейных соединений. Содержание циклических соединений зависит от соотношения метилфенил- и триметилсилоксизвеньев в исходной смеси. В состав олигометилфенилсилоксанов молекулярного веса свыше 1000 входят звенья $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$. Количественные данные по составу метилфенилсилоксанов молекулярного веса более 1000 отсутствуют.

Технологическая схема выделения товарных продуктов соответствует схеме производства олигомеров, представленной на рис. IX-1.

При получении низкомолекулярных жидкостей мольное соотношение МФДХС и ТМХС в исходной смеси для гидролиза составляет 2,6 : 2, а при получении высокомолекулярных — 9 : 2.

Гидролиз проводят в кислой среде. В качестве катализатора перегруппировки применяют серную или соляную кислоту. В последнем случае возможно совмещение стадий гидролитической конденсации и каталитической перегруппировки [296].

После нейтрализации кальцинированной содой, фильтрации и очистки продукт каталитической перегруппировки направляют на разделение. Технологическая схема процесса разделения метилфенилсилоксанов аналогична схеме, применяемой при разделении метил- и этилсилоксанов (см. рис. IX-1).

Выделение низкомолекулярных олигомеров промышленных марок из продукта каталитической перегруппировки, состав которого приведен в табл. IX.15, осуществляют в две ступени: на первой применяют перегонные кубы периодического действия, на второй — пленочные аппараты эффективностью 1—2 теоретические тарелки [143].

Сначала при атмосферном давлении отделяют легколетучие фракции до температуры в парах 180 °С. Затем кубовый остаток охлаждают до 80 °С, создают в системе разрежение (5—10 мм рт. ст.) и отделяют легколетучие фракции до температуры в парах 180 °С.

После этого оставшийся в кубе продукт направляют на вторую ступень, где при остаточном давлении 0,2 мм рт. ст. продукт разделяют на ряд узких фракций (массой 2—3 кг), из которых комплектуют товарные жидкости [261].

Выделение более высокомолекулярных жидкостей из продукта синтеза (состав см. табл. IX.16) проводят в одну ступень. От продукта каталитической перегруппировки, полученного при мольном соотношении исходных компонентов 9 : 2, при остаточном давлении 0,2 мм рт. ст. отгоняют легколетучие фракции до температуры 290 °С в парах (340 °С в кубе). Кубовый остаток является товарной жидкостью: после охлаждения до 70—80 °С его выгружают и направляют на комплектацию и очистку.

Ориентировочные выходы целевых продуктов и их составы представлены в табл. IX.17.

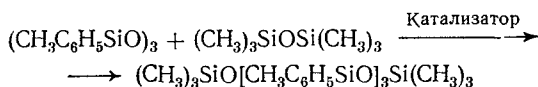
Таблица IX.17. Состав целевых и промежуточных продуктов (в %),
получаемых при разделении олигометилфенилсилоксанов

Соединение	Мольное соотношение МФДХС:ТМХС					
	2,6:2				1:9:2	
	легкие фракции	1-я фракция	2-я фракция	кубовый остаток	легкие фракции	кубовый остаток
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	5—6	—	—			
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	65—75	1—2	—			
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	20—25	80—90	1—5			
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	5—10	50—70	Смесь олигомеров линейной, циклической и разветвленной структур с числом атомов кремния от 7 до 15	55—60	Состав не установлен
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	20—35			
Циклосилоксаны	1—2	1—5	5—12		40—45	
Выход, % от продукта каталитической перегруппировки в присутствии серной кислоты	15	10	30	45	40	60

Нереализуемые фракции, получаемые на данном производстве, используют для получения товарных жидкостей, для чего их подвергают либо каталитической перегруппировке с учетом структурного состава, либо каталитическому расщеплению в спиртовом растворе с последующим превращением в гексаметилдисилоксан и метилфенилциклосилоксаны [123].

Выделение олигометилфенилсилоксана, имеющего формулу $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Данная жидкость имеет низкое давление насыщенных паров (при 20 °С около 10^{-8} мм рт. ст.) и достаточно высокую термоокислительную стойкость.

Синтез осуществляют методом каталитической перегруппировки триметилтрифенилциклотрисилоксана и ГМДС в присутствии кислого катализатора [283]:



Реакция проходит направленно; содержание пентамера в продукте каталитической перегруппировки составляет 80—95 %.

Кроме основного соединения в продукте синтеза содержатся небольшие количества следующих соединений (в %):

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1—3
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1—3
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1—5
$[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$	1—3

Продукт каталитической перегруппировки разделяют в пленочном аппарате [143] (см. рис. IX-9) при остаточном давлении 0,2—0,3 мм рт. ст. При этом от основного компонента отделяют легкокипящие и высококипящие примеси, присутствующие в продукте синтеза. В процессе разделения отбирают три фракции: головную, промежуточную и целевую. Выход головной фракции составляет примерно 5 %, промежуточной 3—7 % и целевой в среднем 80 %. Головные фракции и кубовый остаток выводят из системы и уничтожают, промежуточные — возвращают на разгонку для выделения целевого продукта. В кубовом остатке сконцентрированы $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ и $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$.

РАЗДЕЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ

Из сополимерных жидкостей нашли применение следующие: сополимер 2, сополимер 2/300, сополимер 3, сополимер 5, ФМ-1322/300, ФМ-1322, ФМ-5 и ФМ-6 [263]; их получают либо путем совместного гидролиза в кислой среде соединений ТМХС, МФДХС и ДМДХС, взятых в соотношении, заданном для каждого типа жидкости, и последующей каталитической перегруппировки (КП) продукта гидролиза, либо путем гидролитической конденсации (ГК) тройной смеси в щелочной среде [217].

В зависимости от назначения жидкостей указанных типов число диметил- и метилфенилсилоксизвеньев в исходной смеси меняется в следующих пределах: диметилсилоксизвеньев (m) от 2 до 20; метилфенилсилоксизвеньев (n) от 1 до 15. Число три-метилсилоксизвеньев (M) берется из расчета получения олигомеров линейной структуры со средней длиной цепи ($m + n$).

В результате КП и ГК образуются олигомеры преимущественно линейной структуры общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Значения n и m зависят от метода синтеза и мольных соотношений исходных компонентов [75, 94].

Таблица IX.18. Покомпонентный состав олиго(диметил) (метилфенил)силоксанов в продуктах синтеза методами КП и ГК

Число звеньев в соединениях полу- ченной смеси			$n:m:M$ в исходном сырье синтеза					
			КП 3:1:2, в % от		КП 2:2:2, в % от		ГК 2:2:2 в % от	
n	m	M	разогнан- ной части	продукта синтеза	разогнан- ной части	продукта синтеза	разогнан- ной части	продукта синтеза
0	0	2	1,6	1,2	5,1	3,9	5,7	3,9
0	1	2	2,4	1,8	3,8	3,0	2,1	1,5
0	2	2	—	—	3,5	2,7	0,9	0,6
0	3	2	—	—	—	—	5,3	3,6
1	0	2	9,7	7,4	6,0	4,0	12,8	8,9
1	1	2	3,8	2,9	4,3	3,3	2,6	1,8
1	2	2	3,8	2,5	2,3	1,8	5,2	3,6
1	3	2	—	—	7,7	6,0	11,2	7,8
2	0	2	11,3	8,6	7,1	5,5	8,2	5,7
2	1	2	6,2	4,7	1,9	1,5	3,3	2,3
2	2	2	3,9	3,0	6,8	5,3	6,6	4,6
2	3	2	—	—	4,9	3,8	3,1	2,2
3	0	2	9,4	7,2	1,9	1,5	—	—
3	1	2	7,7	5,8	—	—	—	—
3	2	2	—	—	8,7	6,8	7,0	4,9
3	3	2	—	—	12,1	9,4	7,0	4,9
4	0	2	3,6	2,7	0,5	0,4	—	—
4	1	2	8,7	6,6	—	—	—	—
4	2	2	12,8	9,7	—	—	2,8	1,9
4	3	2	—	—	—	—	5,8	4,0
4	4	2	—	—	12,2	9,4	—	—
5	2	2	9,7	7,3	—	—	—	—
5	3	3	—	—	—	—	3,9	2,7
5	4	2	—	—	—	—	0,2	0,2
5	5	2	—	—	7,1	5,5	—	—
6	6	2	—	—	3,7	2,9	—	—
0	3	0	—	—	—	—	0,6	0,4
0	4	0	—	—	0,3	0,2	2,9	2,1
2	1	0	—	—	—	—	2,7	1,9
3	0	0	1,2	0,9	—	—	—	—
3	2	0	2,1	1,6	—	—	—	—
3	3	0	0,3	0,2	—	—	—	—
4	0	0	1,1	0,8	—	—	—	—
Кубовый остаток			—	25,0	—	22,4	—	30,4

Таблица IX.19. Состав олигометил(метилфенил)силоксанов по группам олигомеров, полученных методами синтеза КП и ГК

Соединение	<i>n:m:M</i> в исходном сырье синтеза					
	КП 3:1:2, в % от		КП 2:2:2, в % от		ГК 2:2:2, в % от	
	разогнан- ной части	продукта синтеза	разогнан- ной части	продук- та синтеза	разогнан- ной части	продук- та синтеза
Бензол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Гексаметилдисилоксан	1,6	1,2	5,1	3,9	5,7	3,9
α,ω -Гексаметилолигоди- метилсилоксаны	2,4	1,8	7,3	5,7	8,2	5,7
α,ω -Гексаметилолигоме- тилфенилсилоксаны	35,2	26,0	15,5	12,0	21,0	14,6
α,ω -Гексаметилолиго- (диметил) (метилфенил) силоксаны	56,1	42,5	70,7	55,7	58,8	41,0
Диметилциклосилоксаны	—	—	0,3	0,2	3,5	2,4
Диметилметилфенилцик- лосилоксаны	2,3	1,8	—	—	2,7	1,9
Метилфенилциклосилок- саны	2,3	1,7	—	—	—	—
Кубовый остаток	—	25,0	—	22,4	—	30,4
Соединения с соотноше- нием $n:m$, заданным при синтезе	7,7	5,8	46,2	35,8	16,2	11,3
Среднее соотношение $n:m:M$ в разогнанной части	2,3: :0,8:2	—	1,57: :1,60:2	—	1,43: 1,57:2	—
Среднее соотношение $n:m$ в разогнанной ча- сти	2,9:1	—	1,96:2	—	1,82:2	—

Содержание циклосилоксанов во всех продуктах, полученных при молярных соотношениях $n:m:M$, равных 3:1:2 и 2:2:2, не превышает 5%.

Независимо от метода синтеза содержание олигомеров с заданным при синтезе соотношением силоксизвеньев $n:m:M$ не превышает 4—6%. Среднее соотношение дифункциональных звеньев ($n:m$) в разогнанной части соответствует заданному при синтезе. Содержание концевых групп в разогнанной части несколько завышено по сравнению с исходным составом.

Составы продуктов синтеза КП и ГК, полученных при одинаковом соотношении силоксизвеньев (2:2:2), отличаются тем, что в продукте КП наблюдается скачкообразное изменение состава, выражающееся в преимущественном образовании соединений с эквимолекулярным соотношением дифункциональных силоксизвеньев, т. е. при $n:m$, равном 1:1, 2:2, 3:3, 4:4.

В продукте синтеза ГК состав и свойства изменяются более монотонно. Кроме того, продукт ГК имеет большую степень полидисперсности. Интервалы изменения молекулярных весов про-

дуктов КП и ГК составляют соответственно 150—2500 и 150—4000.

Данные по составу продуктов синтеза, полученных при более высоких молярных соотношениях силоризанов $n : m : M$, отсутствуют.

Процесс производства олиго(диметил) (метилфенил)силоксанов состоит из четырех основных стадий (гидролиз тройной смеси, нейтрализация продукта гидролиза, каталитическая перегруппировка и разгонка продукта синтеза), которые реализованы на типовой схеме, приведенной на рис. IX-1.

Согидролиз в кислой среде проводят при повышенной температуре в разбавленной соляной кислоте; каталитическую перегруппировку — в серной кислоте.

Согидролиз в щелочной среде проводят также при повышенной температуре, при этом концентрация щелочи невысока. После нейтрализации продукт согидролиза направляют на разгонку. Разгонку продуктов синтеза проводят при остаточном давлении 1—3 мм рт. ст. в перегонных кубах или аппаратах пленочного типа.

Температурные режимы разделения и свойства продуктов приведены в табл. IX.20.

Таблица IX.20. Температурные пределы отбора фракций и свойства сополимерных продуктов

Марка жидкости	Температура отбора легкокипящей фракции, °С, не ниже		Выход продукта, %	Свойства целевых продуктов			
	в парах	в кубе		ν , сСт	d_4^{20}	$t_{\text{всп}}$, °С, не ниже	$t_{\text{з}}$, °С, не выше
Сополимер 2	180—300	260—360	35—40	25—40	1,027—1,046	200	—60
Сополимер 2/300	300	360	20	160—220	1,058—1,080	300	—40
Сополимер 3	300	360	60—70	220—400	—	280	—60
Сополимер 5	300	360	60—70	70—100	1,055	300	—70
ФМ-1322/300	290	320	75	60—100	1,055	300	—70
ФМ-1322	190—290	250—320	15	22—35	1,003	200	—70

ВЫДЕЛЕНИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАТОМЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ РАДИКАЛЕ

Олигоорганосилоксаны, содержащие гетероатомы фтора, хлора и серы в органическом радикале (ФС-5, ФС-16, ФС-56, ФС-58, ФС-59, ФС-137, ФС-169, ФС-303, ФС-Т-5, ХС-2-1, ХС-1-1, ПМТС-1/250, ПМТС-2/250), обладают улучшенными смазывающими свойствами по сравнению с олигодиметил- и олигометилфенилсилоксанами [265].

Методы синтеза этих продуктов основаны на реакции гидролитической конденсации соответствующих органохлорсиланов, содержащих атомы фтора, хлора или серы в органическом радикале, с другими органохлорсиланами (ДМДХС, ТМХС и др.) и последующей каталитической перегруппировке продукта гидролиза ди- и монофункциональных соединений в присутствии серной кислоты [107, 109, 202, 284, 304, 346, 352, 419].

Технологическая схема процесса синтеза и выделения целевых продуктов соответствует типовой технологической схеме, приведенной на рис. IX-1.

Разделение продуктов синтеза проводят при остаточном давлении 0,2—3 мм рт. ст. в ректификационных колоннах с регулярной насадкой (см. гл. XII) эффективностью 2—4 теоретические тарелки.

При разделении продуктов синтеза преследуют цель либо отделения легколетучих фракций от целевого продукта, либо выделения в определенном температурном интервале узких фракций, которые имеют самостоятельное применение, например жидкости ФС-5, ФС-16 и др. В табл. IX.21 приведены параметры процесса разделения и свойства некоторых марок олигоорганосилоксанов, содержащих гетероатомы в органическом радикале [265].

Таблица IX.21. Условия процесса разделения при остаточном давлении 1—3 мм рт. ст. и свойства олигоорганосилоксанов, содержащих гетероатомы в органическом радикале

Марка жидкости	Температура отбора легкокипящей фракции, °С, не ниже		Выход целевого продукта, %	Свойства целевых продуктов			
	в парах	в кубе		v , сСт	d_4^{20}	$t_{\text{всп}}$, °С, не ниже	t_3 , °С, не выше
ФС-5	200—250	300	20	18	1,0800	200	—100
ФС-16	200—300	340	25—45	37	1,2087	200	—60
ФС-56	145	300	80	720	1,1580	340	—90
ФС-57	145	300	75—80	1000	1,1600	340	—90
ФС-58	145	300	80	1300	1,1650	340	—70
ФС-59	145	300	75—80	280	1,5000	340	—90
ФС-137	260	—	30	40	1,2700	150	—60
ФС-169	250	300	50—55	50	1,1074	290	—90
ФС-3/300	300	340	30—35	50—70	1,0700	270	—70
ФС-303	260	—	39	1000	1,3262	280	—45
ФС-Т-5	250	300	30	40	1,1000	250	—100
ХС-2-1	200	260	70—80	45	1,0290	240	—94
ПМТС-1/250	225	250	30	20—25	1,0310	240	—100
ПМТС-2/250	225	250	40—50	90—100	1,0310	250	—100

ТАРЕЛЬЧАТЫЕ КОЛОННЫ

КОНСТРУКЦИИ ТАРЕЛОК

Для разделения смесей кремнийорганических мономеров основных классов (метил-, этил- и фенилхлорсиланов) применяют главным образом тарельчатые ректификационные колонны с капсульными колпачковыми тарелками, соответствующими нормам НИИХИММАШа и УкрНИИХИММАШа [254, 276].

Несмотря на целый ряд положительных характеристик, производительность колпачковых тарелок сравнительно невелика. Поэтому в последние годы были разработаны тарелки новых конструкций: струйные с вертикальными перегородками [287] и из мелких S-образных элементов с отбойниками [293]; не уступая колпачковым тарелкам в эффективности разделения, они обладают существенно большей производительностью и имеют меньшую металлоемкость.

Нормализованные тарелки провального типа [254], хотя и обладают высокой производительностью, получили ограниченное применение вследствие более низкой эффективности разделения и меньшего диапазона рабочих нагрузок, чем у колпачковых тарелок.

Вариант решетчатых тарелок провального типа с отогнутыми кромками щелей [163] позволяет несколько улучшить эксплуатационные характеристики.

В колоннах имеется большое число тарелок, расстояние между которыми составляет 240—300 мм, поэтому, чтобы обеспечить возможность монтажа, ревизии и ремонта, колонны изготавливают из отдельных царг высотой 1000—1200 мм, в каждой из которых устанавливают 4—5 тарелок.

Стандартные конструкции

Колпачковые тарелки с капсульными колпачками неразборной конструкции уплотнены в корпусе колонны периферийным сальником с набивкой из асбестового шнура.

В горизонтальном положении тарелки диаметром до 1000 мм устанавливают с помощью трех регулировочных винтов, тарелки диаметром 1200—1800 мм — с помощью опорного разъемного кольца, предусматриваемого в корпусе колонны (сверху к нему

крепится основание тарелки). Для комплектации тарелок применяют стандартные круглые колпачки диаметром 60, 80 и 100 мм ГОСТ 9634—68 (взамен ГОСТ 9634—64).

Металлоемкость стандартных колпачковых тарелок составляет в среднем 110—130 кг/м², облегченных колпачковых тарелок из легированных сталей — 60—80 кг/м².

В нефтяной промышленности нормализованы тарелки следующих типов: 1) колпачковые, 2) из крупных S-образных элементов («Юнифлак», соответствуют нормали Н967-63) и 3) клапанные прямоточные (соответствуют нормали ОН 26-02-29-66), применяемые для колонн диаметром 1000 мм и более.

Тарелки из S-образных элементов имеют несколько более узкий диапазон рабочих нагрузок, чем колпачковые.

Клапанные прямоточные тарелки позволяют повысить производительность на 20—25 % и несколько снизить сопротивление колонн.

Нормализованные решетчатые тарелки провального типа могут применяться в колоннах диаметром 400 мм и более. Тарелки провального типа обладают значительно большей производительностью (примерно в 1,8—2 раза) и малой металлоемкостью (40—50 кг/м²), имеют существенно меньшую эффективность и диапазон рабочих нагрузок, чем колпачковые; их рекомендуется применять в ректификационных колоннах, где требуется относительно малое число тарелок и ожидается сравнительно небольшое колебание рабочих нагрузок (например, при отгонке хлорметила и хлорэтила).

Новые конструкции

Струйные тарелки с вертикальными перегородками. Повышение производительности тарелок может быть достигнуто за счет применения струйно-прямоточного принципа взаимодействия фаз, а повышение эффективности — за счет более тесного межфазового контакта при минимальном перемешивании жидкости на тарелке.

В результате реализации этих принципов была создана струйная тарелка, снабженная вертикальными поперечными перегородками [287], общий вид которой приведен на рис. X-1. Основанием тарелки служит стальной лист; на нем в шахматном порядке выштампованы полукруглые лепестки, имеющие радиус 15—25 мм и отогнутые в сторону сливного кармана под углом $\alpha = 20—40^\circ$. Варьируя число лепестков, их радиус и угол отгиба, можно получать относительное свободное сечение тарелки в пределах от 5 до 15 % площади колонны.

Перпендикулярно направлению потока жидкости через каждые два ряда лепестков установлены вертикальные перегородки, у нижнего основания которых имеются прямоугольные прорезы общей длиной 0,75—0,85 длины перегородок. Обычно высота перегородок h_w равна 35—60 мм. Перегородки разделяют тарел-

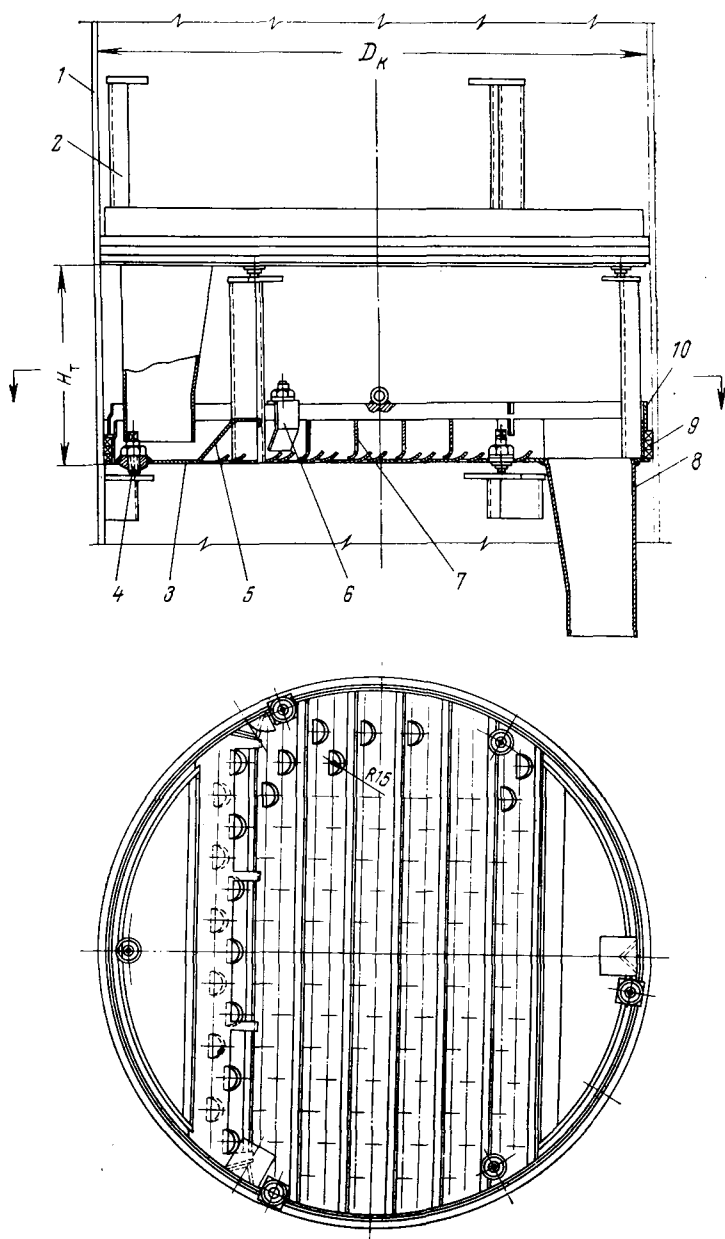


Рис. X-1. Общий вид струйной тарелки с вертикальными перегородками:
 1 — корпус колонны; 2 — опорная стойка; 3 — основание тарелки; 4 — регулировочный винт; 5 — подпорная перегородка; 6 — прижимная скоба; 7 — секционирующая перегородка; 8 — переливной карман; 9 — набивка сальника; 10 — нажимное кольцо.

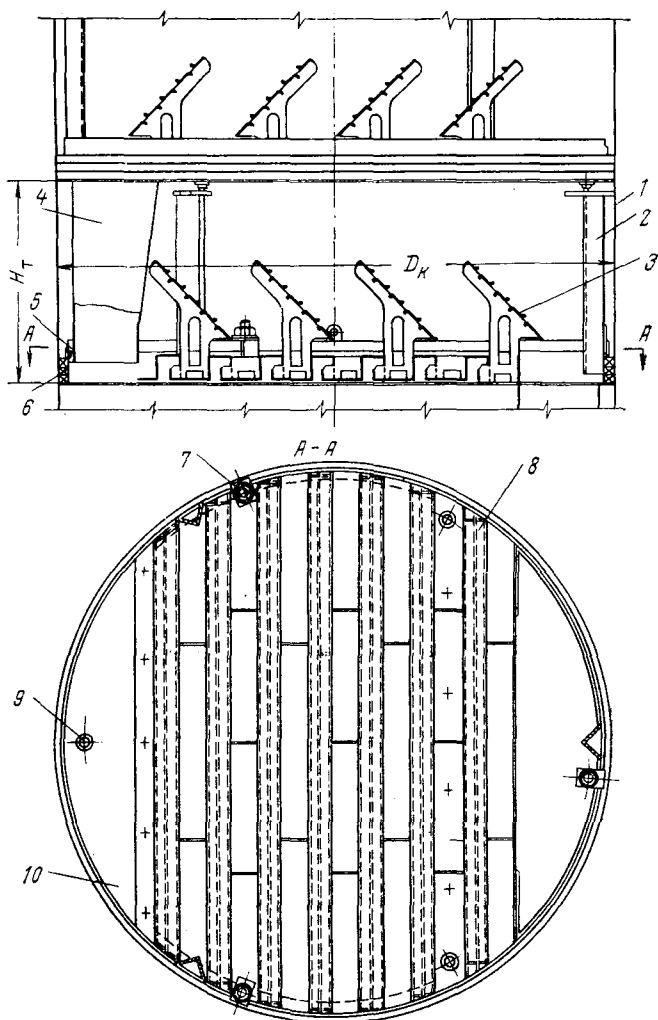


Рис. X-2. Общий вид тарелки из мелких S-образных элементов с отбойниками:

1 — корпус колонны; 2 — опорная стойка; 3 — отбойник; 4 — переливной карман; 5 — нажимное кольцо; 6 — набивка сальника; 7 — прижимная скоба; 8 — секция из элемента S-образного профиля; 9 — регулировочный винт; 10 — основание тарелки.

ку на ряд секций и обеспечивают интенсивное взаимодействие потоков пара и жидкости в пределах каждой такой секции и на тарелке в целом.

Переливные устройства имеют переливной карман переменного сечения по высоте: в верхней части оно составляет 11%, а в нижней 7% общей площади сечения колонны, что позволяет улучшить работу переливного устройства и более рационально использовать площадь тарелки в зоне контакта фаз. Длина сливной перегородки обычно составляет 0,7—0,8 диаметра колонны.

По сравнению с колпачковыми тарелки этого типа позво-

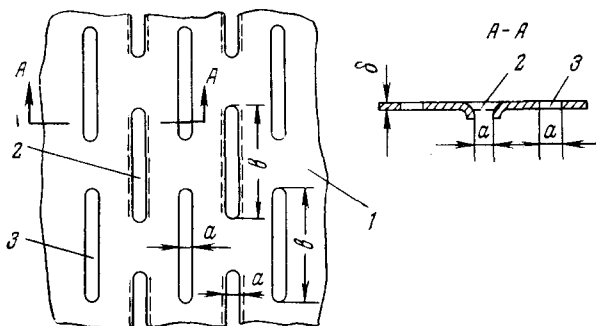


Рис. X-3. Схема элемента решетчатой тарелки провального типа с отогнутыми кромками щелей:

1 — основание тарелки; 2 — щель с отогнутыми кромками; 3 — щель без отогнутых кромок; a — ширина щели; b — длина щели; c — толщина листа основания тарелки.

ляют повысить производительность колонны в 1,8—2 раза при сохранении высокой эффективности разделения; рабочий диапазон струйно-направленных тарелок с перегородками равен 3—4, а их металлоемкость существенно меньше, чем у колпачковых тарелок (см. табл. X.2).

Тарелки из мелких S-образных элементов с отбойниками. Применение более мелких S-образных элементов дало возможность расширить диапазон рабочих нагрузок примерно на 10% и настолько же увеличить максимальную эффективность по сравнению с тарелками из стандартных S-образных элементов [99, 164]. Чтобы увеличить производительность, эффективность и диапазон рабочих нагрузок тарелок из мелких S-образных элементов, на них были установлены наклонные отбойные устройства [293].

Общий вид тарелки дан на рис. X-2. Диапазон рабочих нагрузок этих тарелок приблизительно равен 3, а по производительности и эффективности они практически идентичны струйным тарелкам с перегородками, для которых $\alpha = 40^\circ$ и $h_w = 50$ мм [99]. Металлоемкость данных тарелок 50—60 кг/м².

Решетчатые тарелки провального типа с отогнутыми кромками щелей. Рабочие характеристики решетчатых тарелок провального

типа могут быть улучшены, если часть щелей (около 50%) снабдить кромками, отогнутыми вниз (навстречу потоку пара) [163]. При прочих равных условиях такие тарелки имеют на 10—15% более широкий диапазон рабочих нагрузок и на 15% большую производительность, чем нормализованные. Одновременно вследствие большей жесткости конструкции примерно в 1,5 раза уменьшается металлоемкость тарелок, что позволяет применять металл меньшей толщины (1,5—2,0 мм вместо 3—4 мм). Ширину щелей рекомендуется принимать равной 5—6 мм, длину 100 мм. Схема элемента тарелки дана на рис. X-3. Тарелки этого типа можно устанавливать в колоннах малых диаметров (менее 400 мм).

ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТАРЕЛКИ

Гидравлические расчеты позволяют выбрать основные конструктивные размеры тарелки, обеспечивающие заданную производительность по пару и жидкости, а также необходимую эффективность тарелки.

На практике нередко работают при низких показателях производительности и эффективности вследствие того, что тарелки эксплуатируются вне области их нормальных рабочих нагрузок.

Диаметр тарельчатых колонн

Тарелки с переливными устройствами. Максимальную и рабочую скорости пара (газа) определяют по уравнению [417, 539]

$$W = \frac{0,305C}{3600} \sqrt{\frac{\gamma_{\text{ж}} - \gamma_{\text{п}}}{\gamma_{\text{п}}}} \quad (\text{X}, 1)$$

где W — скорость пара (газа) в колонне, м/с; $\gamma_{\text{п}}$, $\gamma_{\text{ж}}$ — удельные веса пара и жидкости соответственно, кгс/м³; C — коэффициент скорости, учитывающий влияние поверхностного натяжения и расстояния между тарелками.

Величину коэффициента C рассчитывают по уравнению

$$C = C_{20} \sqrt[4]{\frac{\sigma}{20 \cdot 10^{-4}}} \quad (\text{X}, 2)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с паром, кгс/м; C_{20} — коэффициент, определяемый в зависимости от конструкции тарелки и расстояния между тарелками при $\sigma \geq 20 \cdot 10^{-4}$ кгс/м.

Для расчета максимальной рабочей нагрузки колпачковых тарелок при расстояниях между ними $H_{\text{т}} = 0,2—0,4$ м коэффициент C_{20} определяют из уравнения

$$C_{20 \text{ макс}} = 2950 H_{\text{т}} - 460 \quad (\text{X}, 3)$$

Для струйных тарелок с перегородками при расстоянии между тарелками $H_T = 0,3$ м и $\alpha = 40^\circ$ $h_W = 50$ мм, $C_{20 \text{ макс}} \approx 760$; а для тех же тарелок при $\alpha = 25^\circ$ $h_W = 50$ мм и для тарелок из мелких S-образных элементов с отбойниками $C_{20 \text{ макс}} \approx 700$. При заданном H_T коэффициент $C_{20 \text{ макс}}$ рассчитывают из выражения

$$C_{20 \text{ макс}} = C_{20 \text{ макс}}^K (C_{20 \text{ макс}} / C_{20 \text{ макс}}^K) \quad (X, 4)$$

при H_T при H_T при $H_T = 0,3$ м

Верхний индекс «к» относится к колпачковым тарелкам. Диаметр колонны D_K находят по уравнению

$$D_K = 2 \sqrt{\frac{G}{C \sqrt{\gamma_{\Pi} (\gamma_{\text{ж}} - \gamma_{\Pi})}}} \quad (X, 5)$$

С учетом жидкостной нагрузки диаметр колонны определяют из выражения [156]

$$D_K = \frac{\frac{L}{\gamma_{\text{ж}}} + \sqrt{(K_0 C + 35) \frac{G}{\sqrt{\gamma_{\Pi} (\gamma_{\text{ж}} - \gamma_{\Pi})}}}}{K_0 C + 35} \quad (X, 6)$$

где G , L — нагрузки колонны по пару и жидкости соответственно, кг/ч; K_0 — коэффициент, зависящий от конструкции тарелки и равный:

Для колпачковой капсульной и из S-образных элементов 0,25

Для тарелки из мелких S-образных элементов с отбойниками 0,30

Для струйно-направленной с вертикальными перегородками 0,35

Тарелки провального типа. Для стандартных тарелок провального типа (без отгиба кромок щелей) расчет минимальной рабочей скорости пара может быть выполнен [84, 425] по уравнению:

$$Y = 2,95 \exp(-4X) \quad (X, 7)$$

где

$$Y = \frac{W^2}{g d_{\text{э}}^2 \varphi_{\text{с}}} \cdot \frac{\gamma_{\Pi}}{\gamma_{\text{ж}}} \left(\frac{\mu_{\text{ж}}}{\mu_{\text{в}}} \right)^{0,16} \quad X = \left(\frac{L}{G} \right)^{1/4} \left(\frac{\gamma_{\Pi}}{\gamma_{\text{ж}}} \right)^{1/8}$$

Здесь W — скорость пара в колонне, м/с; L , G — массовые скорости жидкости и пара, кг/ч или кг/(м²·ч); $d_{\text{э}}$ — эквивалентный диаметр щели, м; $\varphi_{\text{с}}$ — свободное сечение тарелки, м²/м²; g — ускорение силы тяжести, м/с²; $\mu_{\text{ж}}$, $\mu_{\text{в}}$ — вязкости соответственно жидкости при рабочих условиях и воды при 20 °С, сПз.

Для провальных тарелок с отгибом кромок щелей минимальную рабочую скорость пара определяют по уравнению, аналогичному приведенному

$$Y = 3,9 \exp(-4X) \quad (X, 8)$$

Верхний предел рабочих нагрузок определяется так называемой «скоростью захлебывания», которую с учетом результатов работ [84, 162] для тарелок обычной конструкции можно рассчитать по уравнениям:

для колонн диаметром до 1 м

$$Y = \left[10 \exp \left(0,465 \frac{D_k - 0,4}{0,4} \right) \right] \exp (-4X) \quad (X, 9)$$

где D_k — диаметр колонны, м;

для колонн диаметром свыше 1 м

$$Y = 20 \exp (-4X) \quad (X, 10)$$

Для тарелок с отогнутыми кромками щелей величины скоростей захлебывания, рассчитанные по этим уравнениям, следует увеличить на 15 %. Максимальную рабочую скорость пара обычно принимают равной 0,80—0,85 скорости захлебывания.

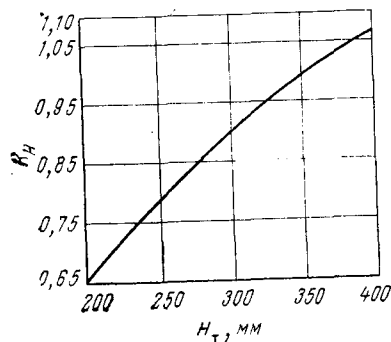


Рис. X-4. Зависимость поправочного коэффициента K_H для расчета скорости захлебывания от расстояния между тарелками H_T .

Полученную по приведенным выше уравнениям скорость захлебывания следует умножить на поправочный коэффициент K_H , зависящий от расстояния между тарелками и определяемый по графику, приведенному на рис. X-4 [158].

Приведенные выше уравнения справедливы для $d_s \leq 0,012$ м.

Расстояние между тарелками определяют из выражения

$$H_T = H_n + H_c \quad (X, 11)$$

где H_n — высота пены на тарелке, м; H_c — высота сепарационного пространства, м.

Высоту пены рассчитывают по уравнению

$$H_n = \frac{\Delta p - \frac{\xi \gamma_n W_{оп}^2}{2g(1-\tau)^2}}{\gamma_{ж}^* \gamma_{ж}} \quad (X, 12)$$

где Δp — сопротивление тарелки, кгс/м²; $W_{оп}$ — скорость пара в отверстиях тарелки, м/с; g — ускорение силы тяжести, м/с²; $\gamma_{ж}^*$ — относительный удельный вес пены, определяемый [88] по уравнению

$$\gamma_{ж}^* = 0,43 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,325} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_{ж}} \right)^{0,180} \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_n} \right)^{0,0362} \quad (X, 13)$$

Для ориентировочных расчетов можно принимать $\gamma_{ж}^* \approx 0,20$ —0,25; $\xi \approx 1,4$ —1,6 — коэффициент сопротивления сухой тарелки.

Долю свободного сечения тарелки, занятого стекающей жидкостью τ , определяют по уравнениям, приведенным в работах [57, 155]; там же приведены уравнения для расчета сопротивления тарелки Δp .

Высоту сепарационного пространства определяют [3] из выражения

$$H_c = W \frac{m_1^{0,39}}{m_W} \left(\frac{0,014}{e \cdot 10^2} \right)^{0,39} \quad (X, 14)$$

где e — унос жидкости потоком пара, кг/кг; m_1 , m_W — поправочные коэффициенты, учитывающие влияние физических свойств жидкости и пара на унос [166]

$$m_1 = \left(\frac{\sigma'}{\sigma} \cdot \frac{\gamma_{ж} - \gamma_{п}}{\gamma'_{ж} - \gamma'_{п}} \right)^{1,10} \quad (X, 15)$$

$$m_W = \left(\frac{\gamma'_{п}}{\gamma_{п}} \right)^{0,286} \left(\frac{\gamma_{ж} - \gamma_{п}}{\gamma'_{ж} - \gamma'_{п}} \right)^{0,714} \left(\frac{\mu'_{п}}{\mu_{п}} \right)^{0,429} \quad (X, 16)$$

В уравнениях (X, 15)—(X, 16) величины со штрихом относятся к системе воздух — вода при 20 °С и 760 мм рт. ст., а без штриха — к данной парожидкостной системе.

Расчет переливных устройств

При расчете переливных устройств исходят из допущения, что через переливы течет не насыщенная паром жидкость, а способность жидкости к вспениванию учитывают последующим введением соответствующих поправочных коэффициентов.

Основные схемы переливных устройств, нашедшие применение в практике, представлены на рис. X-5.

Длина сливной перегородки B обычно составляет $(0,6—0,8) D_k$.

Подпор жидкости над сливной перегородкой. Глубина слоя жидкости на тарелке обусловлена высотой сливной перегородки h_W и величиной подпора жидкости над сливной перегородкой h_{0W} , которую можно определить из уравнения [36]

$$h_{0W} = 0,0029 \left(\frac{L_v}{B} \right)^{2/3} \quad (X, 17)$$

где L_v — расход жидкости через слив, м³/ч; h_{0W} — подпор жидкости над сливной перегородкой, м; B — длина сливной перегородки, м.

Для обеспечения заданной пропускной способности сливной перегородки при меньшем подпоре жидкости над сливом применяют сливные перегородки с прорезями (трапециевидными, треугольными, прямоугольными). Расчет таких сливных перегородок изложен в работе [237].

Обычно максимальная нагрузка по жидкости на сливную перегородку не должна превышать 70—80 м³/(м·ч). При более

интенсивной жидкостной нагрузке, как правило, следует применять двухпоточные тарелки.

Для расчета величины сопротивления переливного кармана потоку жидкости можно использовать общее уравнение гидравлики в виде

$$h_{дж} = \xi_{ж} \frac{W_{ж2}^2}{2g} \quad (X, 18)$$

где $W_{ж2}$ — скорость жидкости в сечении под перегородкой переливного кармана, м/с; $\xi_{ж}$ — коэффициент сопротивления: для перегородки кармана с плавным закруглением нижней кромки $\xi_{ж} = 2,1$, для перегородки с острой нижней кромкой $\xi_{ж} = 3,2$.

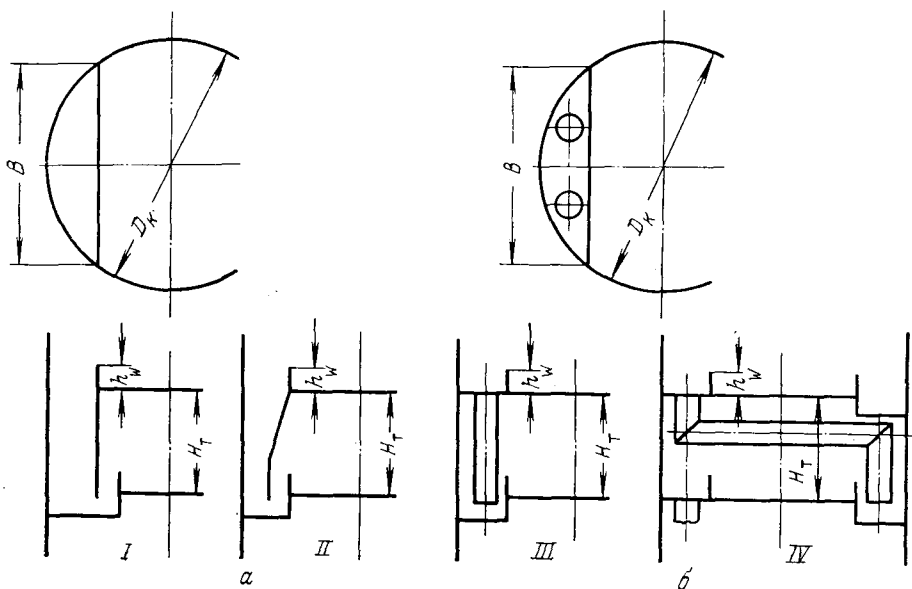


Рис. X-5. Принципиальные схемы переливных устройств однопоточных тарелок с сегментным переливом (а) и с сегментным боковым переливом, хлор-додой сливной перегородкой и перетоками из труб (б):

I — площадь поперечного сечения постоянна по высоте; II — перелив сужается книзу; III — разнонаправленное движение жидкости на смежных тарелках; IV — одинаковое направление движения жидкости на смежных тарелках.

Основные размеры переливного устройства. Ширина переливного кармана в верхней части S_k должна быть достаточной, чтобы обеспечить необходимую площадь для дегазации, т. е. должно выполняться условие $S_k > l_k$; где l_k — вылет струи чистой жидкости, рассчитанный по средней скорости движения жидкости над гребнем сливной перегородки (рис. X-6).

В случае когда $S_k \leq l_k$, условия для дегазации жидкости в верхней части переливного кармана резко ухудшаются.

Для расчета вылета струи используют уравнение

$$l_k = 0,8 \sqrt{h_{0W} \left[(K_n - 1) \left(\frac{\Delta p}{\gamma_{ж}} + h_{W2} + h_{0W1} + \Delta + h_{дж} \right) + h_{0W} \right]} \quad (X, 19)$$

где Δp — сопротивление тарелки потоку пара, мм вод. ст.; K_n — коэффициент запаса высоты переливного устройства, учитывающий вспениваемость жидкости: для слабопнящихся жидкостей $K_n = 1,25—1,50$; для жидкостей средней степени вспениваемости $K_n = 2,0$; для сильнопнящихся жидкостей $K_n = 2,5—3,0$.

Хлорсиланы можно отнести к слабопнящимся жидкостям.

С учетом того что в кармане находится жидкость, насыщенная парами (газами), расстояние между тарелками определяют из условия

$$H_T \geq K_n H_{ж} - (h_W + h_{W2} - h_{W1}) \quad (X, 20)$$

Ширина переливного кармана в верхнем сечении S_k должна удовлетворять условию

$$S_k \geq (1,5 - 2,0) l_k \quad (X, 21)$$

Для переливного устройства из труб диаметр переточной трубы d_T должен удовлетворять условию

$$d_T \geq 4l_k \quad (X, 22)$$

Ширина сегментного переливного кармана S_k связана с длиной слива B и диаметром тарелки D_k соотношением

$$\frac{S_k}{D_k} = 0,5 \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{B}{D_k} \right)^2} \right) \quad (X, 23)$$

Для большинства практических случаев рекомендуется принимать скорость жидкости в переливном устройстве от 0,10 до 0,20 м/с [199, 201].

Расчет скорости жидкости в нижней части переливного кармана можно проводить по уравнению скорости всплывания пузырей грибообразной формы [124]:

$$W^* = 1,18 \sqrt[4]{\frac{g^2 \sigma (\gamma_{ж} - \gamma_n)}{\gamma_{ж}^2}} \quad (X, 24)$$

В данном случае W^* измеряется в м/с.

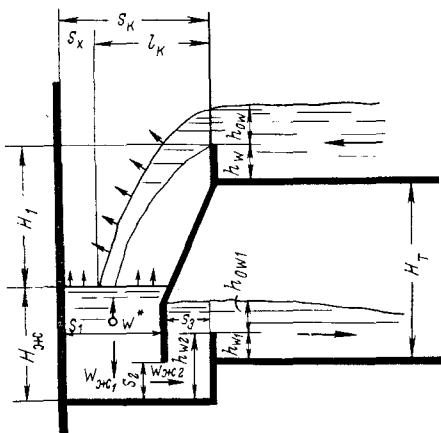


Рис. X-6. Схема для расчета основных размеров переливного устройства.

Скорость жидкости в нижней части перелива $W_{ж1}$ определяют из выражения

$$W_{ж1} = K_{ж} W^* \quad (X, 25)$$

где $K_{ж}$ — коэффициент уменьшения скорости жидкости по сравнению со скоростью всплывания пузырьков пара; для слабопнящихся жидкостей $K_{ж} = 0,90$; для жидкостей средней степени вспениваемости $K_{ж} = 0,80$; для сильнопнящихся жидкостей $K_{ж} = 0,65$.

Минимально необходимые размеры площади для нижнего сечения переливного кармана определяются из выражения

$$F_1 = \frac{Q}{W_{ж1}} \approx \frac{D_k^3 \left(\frac{B_0}{D_k} \right) \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{B_0}{D_k} \right)^2} \right)}{3} \quad (X, 26)$$

где Q — объем жидкости, протекающей через переливное устройство, м³/с; B_0 — длина нижней кромки стенки переливного кармана, м.

Гидравлический расчет колпачковой тарелки

Соппротивление тарелок с круглыми (капсульными) колпачками. Схема гидравлического расчета колпачковой тарелки представлена на рис. X-7.

Для расчета сопротивления колпачковых тарелок обычно используют следующее уравнение:

$$\Delta p = \Delta p_c + \Delta p_{ж} + \Delta p_{\sigma} \quad (X, 27)$$

где Δp — общее сопротивление тарелки, кгс/м²; Δp_c — сопротивление сухой тарелки, кгс/м²; $\Delta p_{ж}$ — сопротивление слоя жидкости на тарелке, кгс/м²; Δp_{σ} — сопротивление, обусловленное действием сил поверхностного натяжения, кгс/м².

Сопротивление сухой тарелки определяют по уравнению

$$\Delta p_c = \xi \frac{\gamma_n W_{оп}^2}{2g} \quad (X, 28)$$

где $W_{оп}$ — скорость пара в паровых патрубках, м/с; ξ — коэффициент сопротивления сухой колпачковой тарелки; для стандартных тарелок $\xi = 4,0—4,5$.

По известным уравнениям гидравлики с достаточной для практических целей точностью можно рассчитать величину ξ как сумму коэффициентов местных сопротивлений ξ_i за счет изменения направления движения, а также сечений потока пара под колпачком [168].

Сопротивление, обусловленное действием сил поверхностного натяжения, определяют по следующему уравнению:

$$\Delta p_{\sigma} = \frac{\sigma}{r_{гидр}} \quad (X, 29)$$

для полного открытия прорези, м; $\mu = 0,88$ —коэффициент расхода пара через прорези колпачка.

Пропускная способность прорезей по пару существенно возрастает за счет создания относительно небольшого дополнительного открытия прорези $l_1 = 5\text{--}10$ мм, поэтому эксплуатация при полностью открытых прорезях позволяет обеспечить стабильную работу колпачков (тарелки) в широком диапазоне изменения нагрузок по пару.

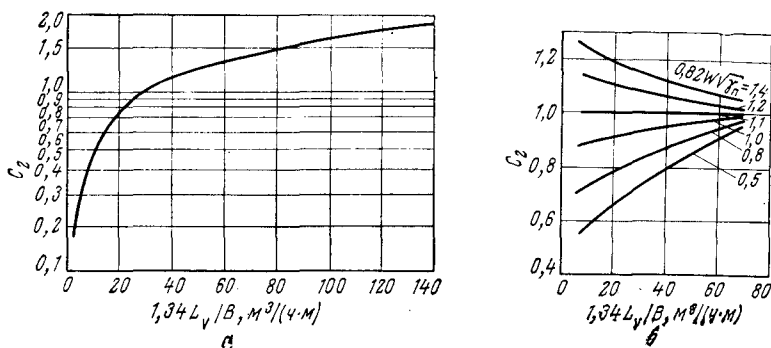


Рис. X-8. Графики для определения поправочных коэффициентов C_2 [уравнение (X,32)] и C'_2 (уравнение X,33):

$a - 0,82W\sqrt{\gamma_{\pi}} = 1,1; \quad б - 0,82W\sqrt{\gamma_{\pi}} = 0,5 - 1,4.$

Градиент уровня жидкости на тарелке. Эту величину обозначают через Δ и определяют по уравнению, полученному в работе [438].

$$0,629 \sqrt{\Delta'} \left\{ 0,394 \Delta' \left[3 \left(\frac{h}{2} - 1 \right) + \frac{2}{1 + \frac{1}{4} \beta^2} \right] + \right. \\ \left. + 1,18n [h_{\text{ст}} + h_{\text{нк}} \cdot 10^2 (\alpha - 1)] \right\} = \frac{16700n^{3/2} \sqrt{1 + \frac{1}{4} \beta^2 L_v}}{3600l_1 C_2} \quad (X,32)$$

где Δ' — градиент уровня жидкости на тарелке при $0,82W\sqrt{\gamma_{\pi}} = 1,1$, измеряется в см; n — число рядов колпачков в направлении движения жидкости; β — отношение расстояний между колпачками и паровыми патрубками; $h_{\text{ст}} = (h_w + h_{0w}) \cdot 10^2$ — статический уровень жидкости на тарелке, см; l_2 — общее свободное расстояние для прохода жидкости между патрубками в направлении, перпендикулярном потоку жидкости, см; l_1 — общее свободное расстояние для прохода жидкости между колпачками в направлении, перпендикулярном потоку, см; $\alpha = l_2/l_1$; C_2 — коэффициент, учитывающий влияние нагрузки по жидкости и определяемый по графику на рис. X-8, а.

Градиент уровня жидкости

$$\Delta = C'_2 \Delta' \quad (X,33)$$

где C'_2 — коэффициент, учитывающий влияние нагрузки по пару на величину градиента и определяемый по графику на рис. X-8, б.

Чрезмерно большой градиент уровня жидкости может быть одной из причин неравномерной работы тарелки.

Степень равномерности распределения пара по тарелке можно охарактеризовать величиной отношения [410]

$$K = \frac{\gamma_{ж}}{\Delta p_c + \gamma_{ж} l} \cdot \Delta \cdot 10^{-2} \quad (X, 34)$$

Для правильно рассчитанной тарелки $K \leq 0,5$.

Сопротивление колпачковых тарелок из элементов S-образного профиля. Для расчета сопротивления тарелок из S-образных элементов предложено несколько уравнений [3, 88, 161, 533], дающих близкие результаты.

В частности, в работе [161] было получено следующее уравнение:

$$\Delta p = \frac{1}{3} \cdot \frac{\gamma_{п}}{g} \left(\xi W_{оп}^2 + \frac{W_l^2}{2} \right) + k \gamma_{ж} (h_0 + h_{0w} + l) + \frac{1}{3} \Delta p_{\sigma} \quad (X, 35)$$

где $W_{оп}$ — скорость пара в паровых патрубках, м/с; k — поправочный коэффициент, учитывающий степень газонасыщения жидкости на тарелке и определяемый по уравнению

$$k = \frac{2}{3} + 0,44 \cdot 10^{-4} (W_{оп} \sqrt{\gamma_{п}})^4 \quad (X, 36)$$

Межтарельчатый унос жидкости. Унос жидкости потоком паров на вышележащие тарелки приводит к ухудшению разделительной способности аппарата и увеличению жидкостной нагрузки тарелок.

Относительный унос жидкости e в кг/кг пара рассчитывают по уравнению [166]

$$e = A \frac{W_k^{3,69}}{\psi^2 H_T^a} k_h m \quad (X, 37)$$

где W_k — скорость пара, отнесенная к площади свободного сечения колонны, равной площади сечения колонны за вычетом площади, занятой переливными устройствами, м/с; ψ — относительная площадь зеркала барботажа, определяемая как отношение площади барботажа между колпачками к площади свободного сечения колонны; для большинства конструкций колпачковых тарелок $\psi = 0,45—0,55$; k_h — коэффициент, учитывающий глубину барботажа

$$k_h = 52,1 (h_0 + h_{0w} + l) - 1,72 \quad (X, 38)$$

m — поправочный коэффициент, учитывающий физические свойства парожидкостной системы:

$$m \approx \left(\frac{\sigma'}{\sigma} \cdot \frac{\gamma_{п'}}{\gamma_{п}} \right)^{1,10} \left(\frac{\gamma'_{ж} - \gamma'_{п}}{\gamma_{ж} - \gamma_{п}} \cdot \frac{\mu_{п}}{\mu'_{п}} \right)^{1,55} \quad (X, 39)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с паром; $\gamma_{\text{п}}$ — удельный вес пара; $\gamma_{\text{ж}}$ — удельный вес жидкости; $\mu_{\text{п}}$ — вязкость пара; те же величины со штрихом относятся к системе воздух — вода при $t = 20^\circ\text{C}$ и $P = 760$ мм рт. ст.; $H_{\text{т}}$ — расстояние между тарелками, мм.

При $H_{\text{т}} < 400$ мм $A = 9,48 \cdot 10^7$ и $a = 4,36$; при $H_{\text{т}} \geq 400$ мм $A = 0,159$ и $a = 0,95$.

Гидравлический расчет струйной тарелки с вертикальными перегородками

Сопротивление струйных тарелок с вертикальными перегородками в рабочем диапазоне нагрузок можно рассчитать по уравнению [159, 165]

$$\Delta p = \frac{2}{3} \left[(\xi + 0,5) \frac{\gamma_{\text{п}} W_{\text{ог}}^2}{2g} + \gamma_{\text{ж}} (h_{\text{w}} + h_{\text{ow}}) + 0,5 \Delta p_{\sigma} \right] \quad (\text{X}, 40)$$

где $W_{\text{ог}}$ — скорость пара (газа) в отверстиях между лепестками и основанием тарелки, м/с.

Величины коэффициента сопротивления сухой тарелки приведены в табл. X.1.

Таблица X.1. Коэффициенты сопротивления ξ сухих струйных тарелок различных модификаций

Номер модификации	Характеристика		ξ
	α°	$h_{\text{w}}, \text{мм}$	
1	40	50	2,92
2	40	0	2,35
3	25	50	2,37
4	25	35	2,37
5	25	0	1,80

Подпор жидкости над сливом для тарелок этого типа определяют [66] из уравнения

$$L_v = \frac{h_{\text{ow}}^{3/2} B}{(2,9 \cdot 10^{-3})^{3/2}} + 3600 \mu f \sqrt{2g (h_{\text{w}} + h_{\text{ow}} - h_1)} \quad (\text{X}, 41)$$

где $\mu \approx 0,62$ — коэффициент расхода при истечении; f — площадь выреза в нижней части сливной перегородки, м^2 ; h_1 — расстояние от плоскости тарелки до осевой линии выреза в перегородке, м.

Скорость пара, обеспечивающая вступление тарелки в нормальную работу, может быть найдена из уравнения, приведенного в работе [154]

$$U_{\text{ог}} = \left(1 - \frac{W_{\text{ож}}}{\mu \sqrt{2g (h_{\text{w}} + h_{\text{ow}})}} \right) \sqrt{\frac{2g [\gamma_{\text{ж}} (h_{\text{w}} + h_{\text{ow}}) - \Delta p_{\sigma}]}{(2\xi + 1) \gamma_{\text{п}}}} \quad (\text{X}, 42)$$

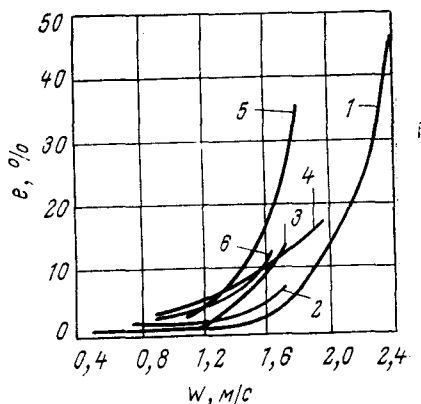
где $W_{\text{ож}} = L_v / (3600 \cdot F_0)$ — скорость жидкости в отверстиях тарелки в расчете на их полное сечение, м/с; μ — коэффициент расхода при истечении жидкости, $\mu = 0,62$; F_0 — площадь свободного сечения тарелки, м^2

$$F_0 = (4R^2 \sin \alpha / 2) N_0 \quad (\text{X}, 43)$$

где R — радиус лепестков, м; α — угол отгиба лепестков; N_0 — число отверстий (лепестков) на тарелке.

Рис. X-9. Относительный унос ϵ жидкости потоком газа (система воздух — вода) при:

1 — $\alpha = 40^\circ$, $h_W = 50$ мм; 2 — $\alpha = 25^\circ$, $h_W = 50$ мм; 3 — $\alpha = 25^\circ$, $h_W = 35$ мм; 4 — $\alpha = 40^\circ$, $h_W = 0$; 5 — $\alpha = 25^\circ$, $h_W = 0$; 6 — колпачковая тарелка.



Для расчета высоты вспененной жидкости на струйных тарелках с вертикальными перегородками может быть использовано уравнение

$$H_{\text{п}} = 60 + (190,5 - 8,7\gamma_{\text{п}}) W \quad (\text{X}, 44)$$

где $H_{\text{п}}$ — высота вспененной жидкости на тарелке, мм; $\gamma_{\text{п}}$ — удельный вес пара, кгс/м^3 ; W — скорость пара в полном сечении колонны, м/с.

Исследования уноса жидкости потоком газа показали, что для струйных тарелок с перегородками он не превышает уноса с колпачковой тарелки, а для тарелок с перегородками высотой 50 мм — значительно меньше, чем для колпачковых (рис. X-9). Для тарелок без перегородок наблюдается быстрое возрастание уноса, особенно при $\alpha = 25^\circ$, что связано с возникновением возвратного потока парожидкостной смеси в межтарельчатом пространстве.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТАРЕЛОК РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

На рис. X-10 приведена зависимость общего к. п. д. η_0 для различных тарелок, имеющих специальные переливные устройства, от скорости пара в полном сечении колонны W , м/с.

На рис. X-11 представлены данные по эффективности различных модификаций тарелок провального типа. Данные получены

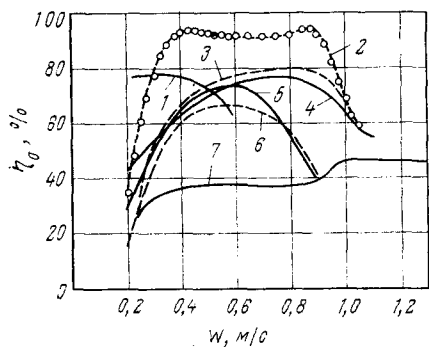


Рис. X-10. Зависимость эффективности тарелок различных конструкций от скорости пара в полном сечении колонны:

1 — колпачковая, диаметр колпачка 50 мм, $\varphi_c = 5\%$; 2 — струйная с перегородками, $\alpha = 25^\circ$, $h_{\text{ш}} = 50$ мм, $\varphi_c = 5,86\%$; 3 — струйная с перегородками, $\alpha = 40^\circ$, $h_{\text{ш}} = 50$ мм, $\varphi_c = 9,25\%$; 4 — из мелких S-образных элементов с отбойными устройствами, $\varphi_c = 16,6\%$; 5 — из мелких S-образных элементов без отбойных устройств, $\varphi_c = 16,6\%$; 6 — из крупных S-образных элементов, $\varphi_c = 22\%$; 7 — струйная без перегородок, $\alpha = 25^\circ$, $\varphi_c = 5,86\%$.

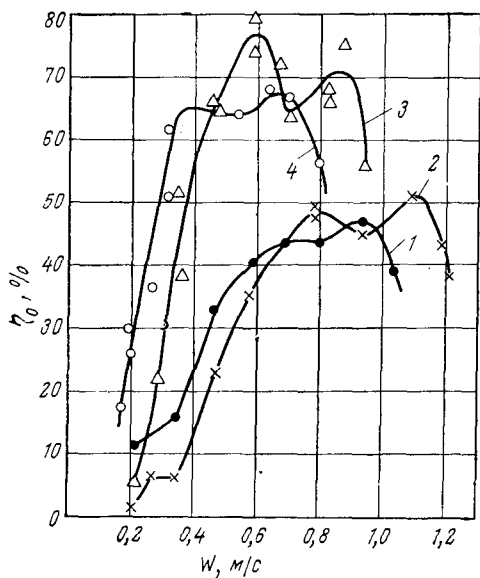


Рис. X-11. Зависимость эффективности тарелок провального типа различных модификаций от скорости пара в полном сечении колонны:

1 — тарелка MI без отгиба кромок щелей, $a = 4,8$ мм, $\varphi_c = 18,5\%$; 2 — тарелка MII с отгибом кромок, $a = 5$ мм, $\varphi_c = 18,4\%$; 3 — тарелка MIII с отгибом кромок, $a = 5$ мм, $\varphi_c = 11,6\%$; 4 — тарелка MIV с отгибом кромок, $a = 7,2$ мм, $\varphi_c = 10,3\%$.

Т а б л и ц а X.2. Сравнительные характеристики различных конструкций тарелок

Тип тарелки	Номер модификации тарелки	Модификация тарелки	Нагрузка по пару (жидкости), кг/(м ² ·ч)			К. п. д. тарелки, %		Максимальная относительная паровая нагрузка	Сопротивление одной теоретической тарелки, мм вод. ст.		Масса 1 м ² тарелки, кг	
			G_{\min}	G_{\max}	$\frac{G_{\max}}{G_{\min}}$	при G_{\min}	и G_{\max} максимальный		при $G=10800$ кг/(м ² ·ч)	при G_{\max}	при фактическом диаметре 800 мм	при диаметре 1200 мм
Колпачковая с капсульными колпачками	1	$d_k=50$ мм; $\varphi_c=5\%$	2 620	10 800	4,1	63	77	1,0	180	180	114	60—70
	2	$d_k=80$ мм; $\varphi_c=11\%$	—	—	—	—	—	—	130	130	110—120	—
Струйно-направленная с вертикальными перегородками	3	$\alpha=25^\circ$; $\varphi_c=5,86\%$; $h_w=50$ мм	4 850	19 100	3,9	63	93	1,76	85	380	44	45—50
	4	$\alpha=40^\circ$; $\varphi_c=9,25\%$; $h_w=50$ мм	6 000	20 600	3,4	55	80	1,90	68	(18 450)	44	
	5	$\alpha=25^\circ$; $\varphi_c=5,86\%$; $h_w=0$	5 600	24 300	4,3	32—45	45	2,25	117	400	40	
Из S-образных элементов	6	Крупные элементы	6 400	15 400	2,44	51	66	1,42	102	240	45	45—50
	7	Мелкие элементы	5 600	15 400	2,7	51	72	1,42	118	240	45	
	8	Мелкие элементы, отбойные устройства	6 720	19 500	2,9	59	76	1,80	102	(18 700)	46	50—55
Решетчатая провального типа	9	MI без отбортовки кромок $a=4,8$ мм; $\varphi_c=18,5\%$; $\delta=3$ мм	10 000	19 300	1,9	38,5	47	1,78	68	140	32	40—45
	10	MII с отбортовкой части кромок $a=5$ мм; $\varphi_c=18,5\%$; $\delta=1$ мм	11 400	22 700	2,0	38,5	48,5—50	2,10	55**	(22 000)	20	25—30
	11	MIII с отбортовкой кромок $a=5$ мм; $\varphi_c=11,6\%$; $\delta=1$ мм	7 650	17 600	2,3	58,5	76,5—71	1,62	110	196	20	

* Сопротивление получено при нагрузке, указанной в скобках, а не при максимальной.

** Нагрузка 10800 кг/(м²·ч), при которой определялось сопротивление, меньше минимальной для данной тарелки.

для колонны диаметром 800 мм, в которой имелось 10 тарелок, установленных на расстоянии 300 мм; ректификации подвергалась смесь метилтрихлорсилан — диметилдихлорсилан (МТХС — ДДХС). Соотношение компонентов по массам составляло примерно 1 : 1. Средний коэффициент относительной летучести смеси был равен 1,125, $\gamma_{\text{ж}} = 1170\text{—}1190$ кгс/м³, $\gamma_{\text{п}} = 5,10\text{—}5,25$ кгс/м³.

Сравнительные характеристики тарелок различных конструкций приведены в табл. X.2.

Из таблицы следует, что лучшими рабочими характеристиками обладают струйные тарелки с перегородками, особенно при угле отгиба лепестков 25° и высоте перегородок 50 мм, а также из мелких S-образных элементов с отбойниками.

Тарелки из S-образных мелких элементов без отбойников имеют диапазон устойчивой работы и максимальный к. п. д. в 1,1 раза больше, чем тарелки типа «Юнифлакс».

Эффективность и рабочие нагрузки тарелок провального типа в сильной степени зависят от свободного сечения и ширины щелей. С увеличением свободного сечения и ширины щелей эффективность тарелок уменьшается; при равном свободном сечении и одинаковой ширине щелей эффективность тарелок с отгибом кромок и без него одинакова.

В первом приближении расчет к. п. д. колпачковых тарелок может быть выполнен [104, 497] по уравнению

$$\lg \eta = 1,6 + 0,30 \lg (L/G) - 0,25 \lg (\mu_{\text{ж}} \alpha) + 0,03 h_{\text{с}} \quad (\text{X}, 45)$$

где L/G — мольное отношение встречных парового и жидкостного потоков на одном уровне; α — относительная летучесть; $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость жидкого сырья, сПз; $h_{\text{с}}$ — глубина погружения центра тяжести прорези колпачка, см.

Более точно к. п. д. колпачковой тарелки может быть рассчитан по уравнениям, в которых учитывается перемешивание жидкости на тарелке [101, 105, 544].

Важным практическим показателем, характеризующим работу тарелки, является гидравлическое сопротивление Δp , отнесенное к одной теоретической ступени контакта при разных нагрузках по пару. Эти данные приведены на рис. X-12, X-13. Струйные тарелки с перегородками выгодно отличаются по этому показателю от тарелок других типов; достаточно близко приближаются к ним тарелки из мелких S-образных элементов с отбойными устройствами.

Тарелки провального типа также имеют достаточно хорошие характеристики, несмотря на несколько более низкую эффективность, и могут вполне конкурировать с тарелками других типов, если сопротивление колонны является лимитирующим фактором.

Рис. X-12. Зависимость сопротивления тарелки с переливом, отнесенного к одной теоретической тарелке, от скорости пара в полном сечении колонны:

1 — колпачковая, $\Phi_0 = 5\%$; 2 — струйная с перегородками, $\alpha = 25^\circ$, $h_W = 50$ мм; 3 — струйная с перегородками, $\alpha = 40^\circ$, $h_W = 50$ мм; 4 — из мелких S-образных элементов с отбойными устройствами; 5 — из мелких S-образных элементов без отбойных устройств; 6 — из крупных S-образных элементов; 7 — струйная без перегородок; 8 — колпачковая, $\Phi_c = 11\%$.

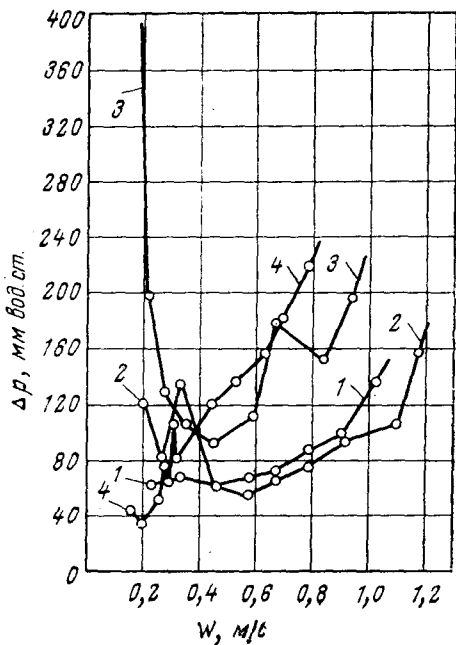
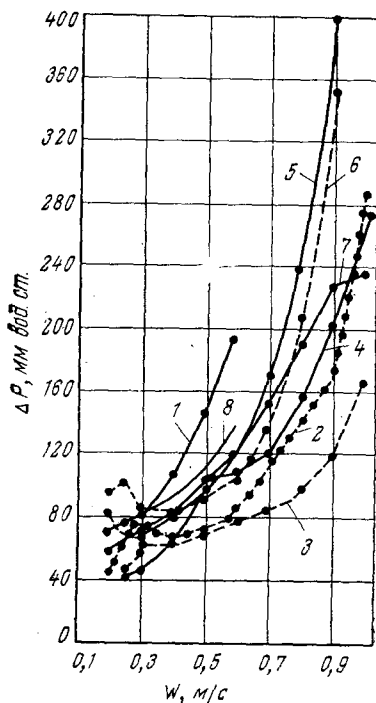


Рис. X-13. Зависимость сопротивления тарелки провального типа, отнесенного к одной теоретической тарелке, от скорости пара в полном сечении колонны (обозначения кривых см. рис. X-11).

НАСАДОЧНЫЕ КОЛОННЫ

ТИПЫ НАСАДОК

Для малотоннажных процессов, а также в тех случаях, когда желательно иметь небольшую задержку жидкости в колонне и малый перепад давления, применяют колонны, заполненные различными насадками. Наиболее широкое распространение получили керамические кольца Рашига. Однако в последние годы были предложены различные конструкции насадочных тел, позволяющие получить лучшие рабочие характеристики, чем при кольцах Рашига. На рис. XI-1 приведены основные типы насадок, а в табл. XI.1 — их сравнительные характеристики. Насадки этих типов применяют для колонн, работающих под атмосферным или более высоким давлением, а также в условиях умеренного вакуума (20—30 мм рт. ст.).

Таблица XI.1. Сравнительные характеристики насадок относительно колец Рашига

Тип насадки	Производительность	Эффективность	ΔP на одну теоретическую тарелку, мм рт. ст.	Номер ссылки
Кольца Рашига $d=25$ мм	1	1	1	405, 445, 469, 500
Кольца Палля $d=25$ мм	1,4—1,5	1—1,25	0,7—0,75	405, 445, 446, 469, 407, 500
Седла Берля	1,08—1,25	1,11	0,6—0,7	445, 469, 529, 585
Седла Инталлокс	1,2—1,4	1,3	0,45—0,5	445, 500, 528, 529
Кольца Борад $d=12,7$ мм	1	2,5—2,6	0,3	450
Спрейпак (из просечного листа)	3—3,5	0,42	0,3—1	499, 522, 529, 614
Стедмана (сетчатая)	1,1—1,3	5—6	1—1,17	181, 450, 499, 531
Гудлоу	1,15—1,20	3,5	0,13	450, 529, 627
Гиперфил	1—0,9	2	0,25—0,45	451
Зульцер (косорифленая сетка)	Около 2	2,5	0,3	406, 480, 583, 618

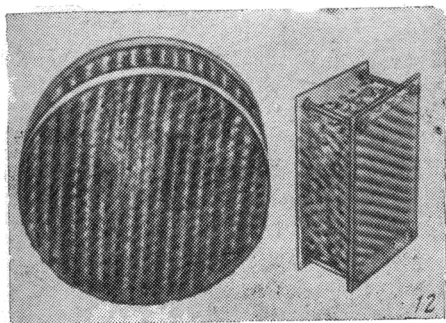
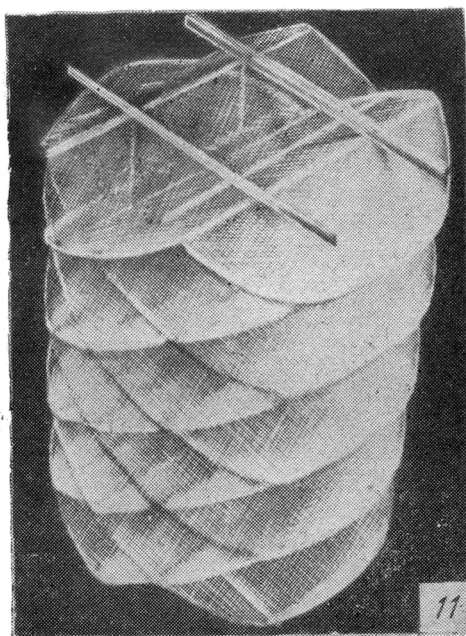
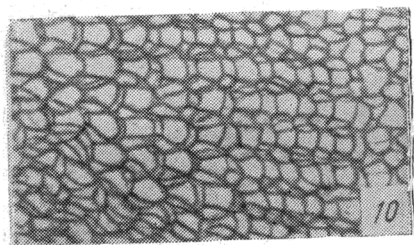
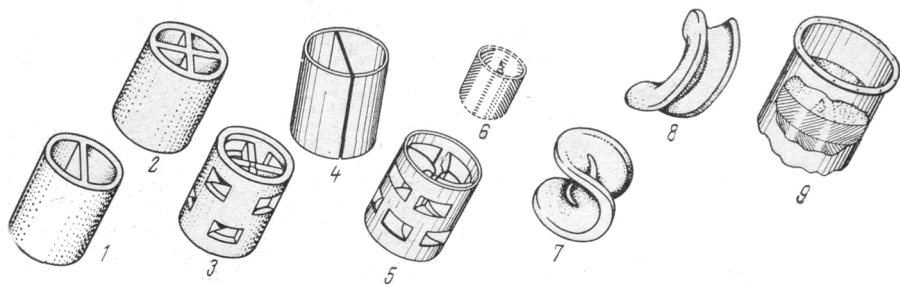


Рис. XI-1. Различные типы насадок для промышленных и полупромышленных колонн:

кольца: 1 — керамические Лессинга; 2 — с крестообразными перегородками; 3 — керамические Палля; 4 — металлические Лессинга; 5 — металлические Палля; 6 — Борад с двойной сеткой;
 седла: 7 — Берля; 8 — «Инталлокс»;
 насадки: 9 — Малтифил; 10 — сетка для насадок Малтифил и Гиперфил; 11 — Спрейпак; 12 — Зульцер;

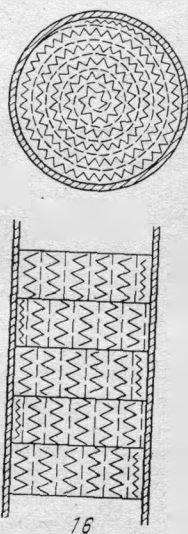
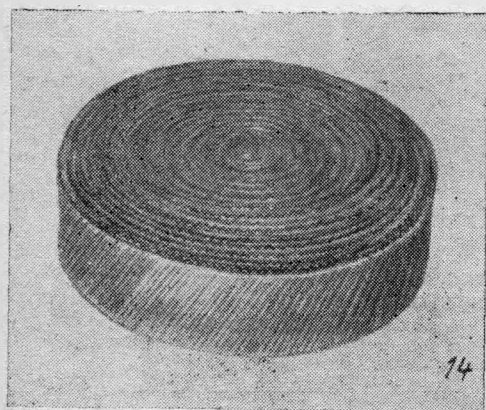
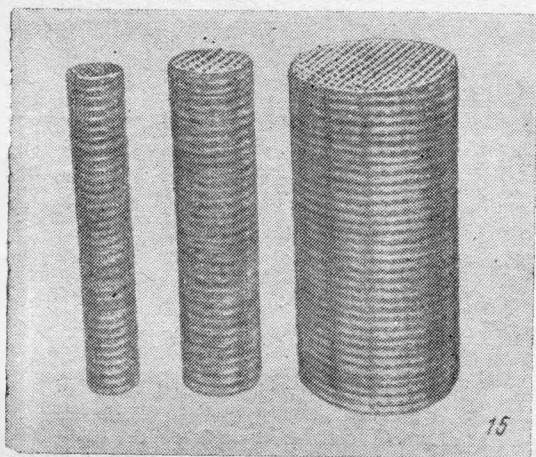
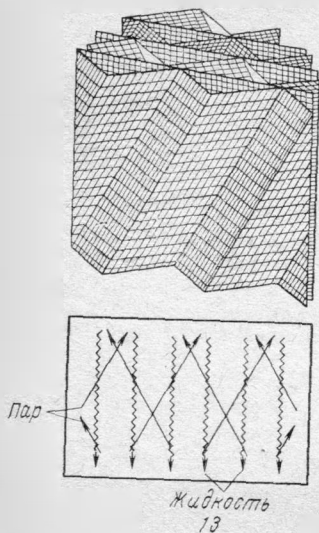


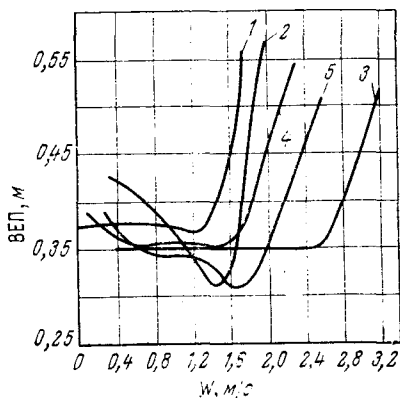
Рис. XI-1. (Продолжение).

13 — сетка для насадки Зульцер и схема движения потоков пара и жидкости в насадке;
14 — Гудлоу; 15 — Стедмана; 16 — пакетная.

На рис. XI-2 приведены сравнительные данные по эффективности насадок типа колец и седел, а на рис. XI-3 — влияние размеров насадочного элемента на эффективность и производи-

Рис. XI-2. Влияние нагрузки на эффективность промышленных насадок при ректификации смеси ацетон — вода ($D_K = 380$ мм, $H_{\text{нас}} = 2,9$ м):

кольца: 1 — керамические Рашига, 25 мм; 2 — металлические Рашига, 25 мм; 3 — металлические Палля, 25 мм; седла: 4 — керамические Берля, 25 мм; 5 — керамические «Инталлокс», 25 мм.



тельность колонны (N_1 — число теоретических тарелок на 1 м высоты насадки; $W\sqrt{\gamma_p}$ — фактор нагрузки) [405, 445, 500].

На рис. XI-4 и XI-5 приведены сравнительные данные по сопротивлению на одну теоретическую тарелку и эффективности сетчатых насадок некоторых новых типов. Для наглядности некоторые кривые показаны пунктиром.

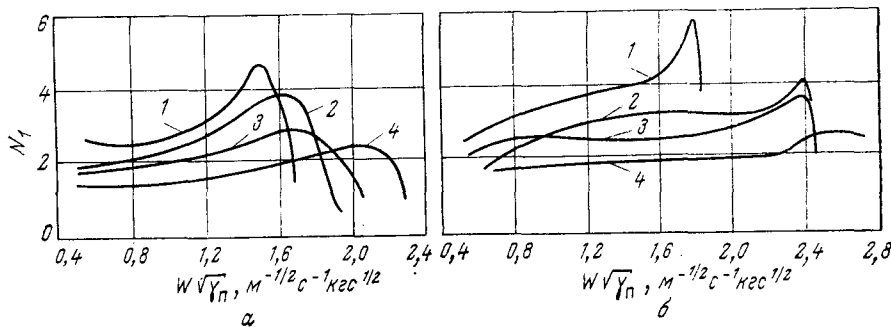
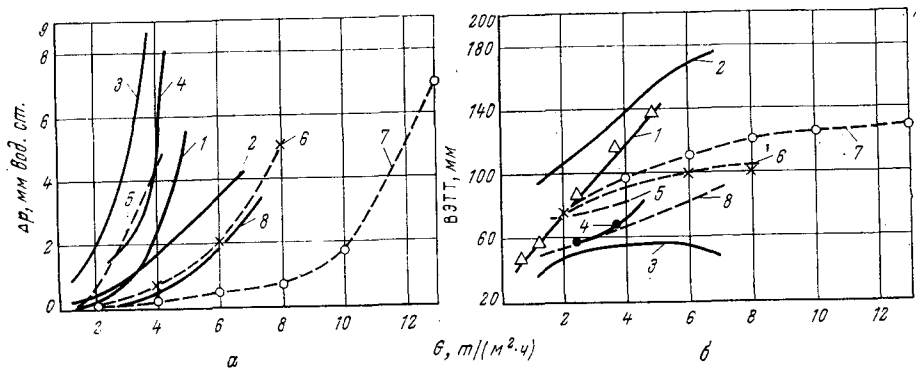
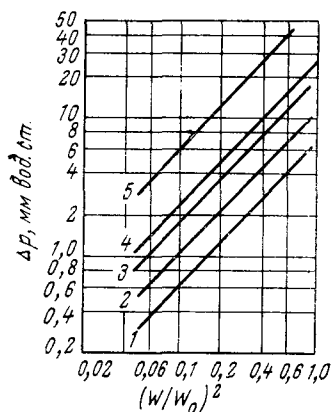


Рис. XI-3. Влияние размера насадочного элемента на эффективность N_1 1 м насадки колонны [405]:

а — кольца Рашига, $D_K = 500$ мм, $L/G = 1$, смесь этилбензол — стирол, $P = 100$ мм рт. ст.; б — кольца Палля, $D_K = 500$ мм, $L/D = 1$, смесь метанол — этанол, $P = 760$ мм рт. ст.; размер насадочного элемента: 1 — 15 мм; 2 — 25 мм; 3 — 35 мм; 4 — 50 мм.

Благодаря совершенной конструкции сетчатые насадки новых типов обладают низким сопротивлением и в ряде случаев более высокой эффективностью (6—9 теоретических тарелок на

1 м высоты), чем насадки, загруженные внавал. Однако в колоннах большого диаметра (выше 150—200 мм) эффективность насадок снижается. Перспективными являются насадки Зульцер, Гудлоу и Гиперфил.



Гудлоу и Гиперфил; по данным исследователей [451, 583; 588], в них сочетаются высокая эффективность, малое гидравлическое сопротивление и умеренная стоимость.

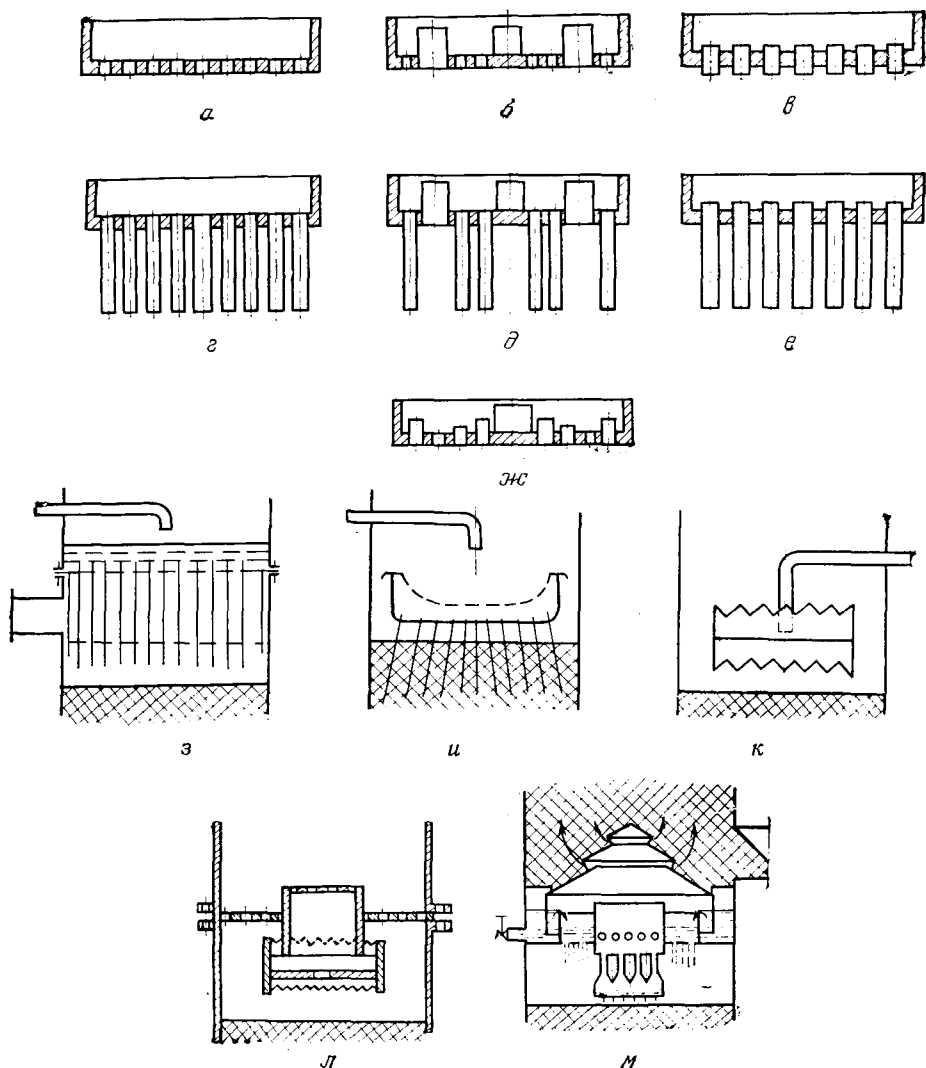


Рис. XI-6. Распределительные устройства для насадочных колонн:

а — гладкая перфорированная плита; *б* — перфорированная плита с кольцевым переливом для питающей жидкости и паропроводящими патрубками; *в* — плита с короткими патрубками для одновременного перелива жидкости и отвода пара; *г* — плита с удлиненными патрубками; *д* — плита с удлиненными патрубками для жидкости и паропроводящими патрубками; *е* — плита с удлиненными патрубками для одновременного перелива жидкости и отвода пара; *ж* — плита для малого расхода жидкости с отверстиями и двумя высотами сливных патрубков; *з* — перфорированный распределитель со стержнями, не достигающими до насадки; *и* — перфорированный распределитель со стержнями, утопленными в насадку; *к* — ороситель с зубчатыми краями для колонн диаметром до 300 мм; *л* — перераспределитель жидкости барботажного типа; *м* — перераспределитель жидкости и пара.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАБОТУ НАСАДОЧНОЙ КОЛОННЫ

Эффективная работа насадочной колонны определяется целым рядом факторов: распределением жидкости и газа (пара) по сечению колонны; смачиваемостью насадки; ее удерживающей способностью; нагрузками по жидкости и пару; физико-химическими свойствами разделяемой смеси [446].

По высоте насадку подразделяют на секции, между которыми устанавливают перераспределительные устройства. Высота секции H_c зависит от диаметра аппарата D_k и размеров насадки d_n [405, 444, 489, 500, 534]; для колец Рашига $H_c = (2,5-3) D_k$ при $D_k/d_n \geq 30$; для колец Палля $H_c = (5-10) D_k$ при $D_k/d_n = 10-15$; а для седел Берля и Инталлокс $H_c = (5-8) D_k$ при $D_k/d_n \geq 15$. В других работах [465, 524, 529] рекомендуется, чтобы отношение D_k/d_n для упомянутых насадок было не менее 8.

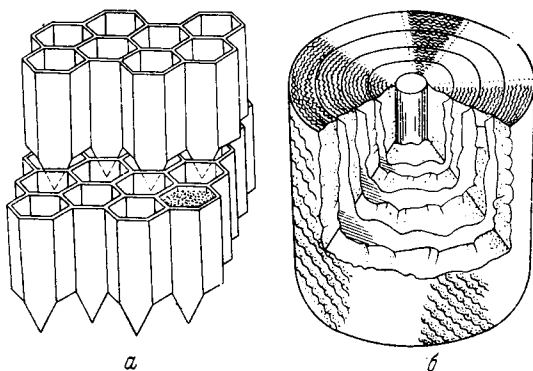


Рис. XI-7. Схема секционирования насадок с помощью:
а — сотовых элементов; б — коаксиальных цилиндров.

Для распределения жидкости по сечению насадочной колонны применяют распределители различных конструкций [42, 619]; некоторые из них представлены на рис. XI-6.

Для регулярных насадок число точек орошения должно быть больше, чем для неупорядоченных. Колонны диаметром до 150 мм могут орошаться из единичного центрального источника; для колонн больших диаметров необходимы оросители с большим числом источников истечения жидкости [544]: для неупорядоченных насадок 15—30 на 1 м² сечения колонны, для упорядоченных — 35—50.

Чтобы сохранить высокую эффективность насадочных колонн большого диаметра применяют поперечное секционирование насадки [322]. Весьма интересен способ секционирования, представленный на рис. XI-7 [358], и так называемые «пучковые» колонны [506].

Для удержания насадки в колонне применяют опорно-распределительные решетки и плиты различной конструкции (рис. XI-8). Свободное сечение таких устройств должно быть по

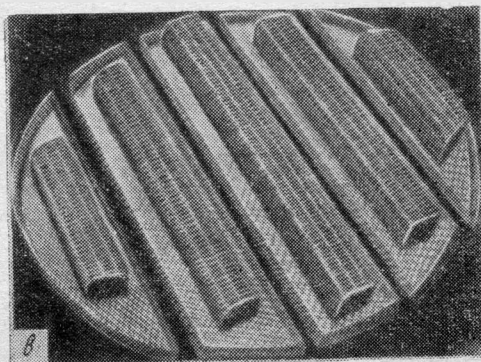
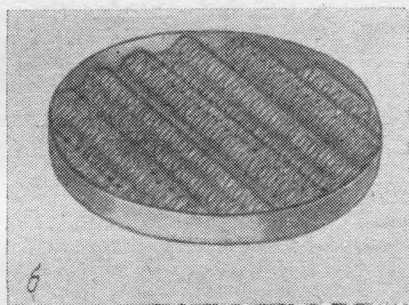
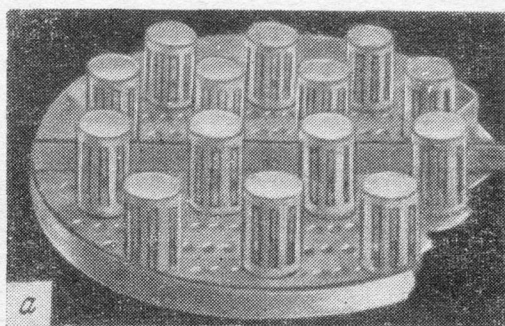


Рис. XI-8. Опорно-распределительные плиты для насадочных колонн:

а — колпачкового типа; *б* — волнистая из просечного металла;
в — металлическая сетчатого типа.

возможности большим, а размеры отверстий — максимальными, при которых исключается проваливание элементов насадки. В качестве опоры под насадку нельзя использовать сетки с мелкими ячейками, так как подобные устройства приводят к захлебыванию колонны. Сверху насадку закрепляют колосниковыми решетками с большим свободным сечением.

Количество жидкости, задерживаемой на насадке, оказывает существенное влияние на качество разделения. Для колонн периодического действия величина задержки не должна превышать 10% ее загрузки. Различают статическую H_s и динамическую H_D составляющие полной задержки насадки $H_0 = H_s + H_D$.

Статическая составляющая H_s определяет количество жидкости, удерживаемой на насадке за счет капиллярных сил, и не зависит от гидродинамических условий [200, 502, 510, 527, 575, 576].

Расчет H_s для колец Рашига от 4 до 25 мм можно проводить по следующему уравнению [502]:

$$H_s = 1,19 \gamma_{\text{ж}}^{-0,344} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{1,7} \quad (\text{XI}, 1)$$

где H_s измеряется в $\text{м}^3/\text{м}^3$; $\gamma_{\text{ж}}$ — удельный вес жидкости, $\text{кгс}/\text{м}^3$; ε — свободный объем сухой насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Динамическая составляющая задержки определяется гидродинамическими условиями взаимодействия потоков с насадкой [69, 594]; для ее расчета можно использовать следующее уравнение [502]:

$$H_D = 82 \left(\frac{d_n L}{\mu_{\text{ж}}} \right)^{0,596} \left(\frac{\gamma_{\text{ж}}^3}{\mu_{\text{ж}}^2} \right)^{-0,413} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{1,7} \quad (\text{XI}, 2)$$

где H_D измеряется в $\text{м}^3/\text{м}^3$; d_n — диаметр насадки, м; $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость жидкости, $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{ч})$; L — расход жидкости, $\text{кг}/\text{ч}$.

ГИДРАВЛИКА НАСАДОЧНЫХ КОЛОНН

Расчет допустимой скорости пара

Рабочую скорость пара W_p в насадочной колонне принимают обычно равной 0,75—0,85 скорости пара в точке захлебывания. Для расчета последней [87, 88, 187, 391, 426, 481, 511, 516, 574, 615] можно использовать уравнение

$$\lg \left(\frac{W_p^2 a}{g \varepsilon^3} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_{\text{ж}}} \mu_{\text{ж}}^{0,16} \right) = A - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \left(\frac{\gamma_p}{\gamma_{\text{ж}}} \right)^{0,125} \quad (\text{XI}, 3)$$

где W_0 — скорость в точке захлебывания, отнесенная к полному сечению колонны, м/с; $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость жидкости по отношению к воде; a — удельная поверхность сухой насадки, м²/м³; ε — свободный объем сухой насадки, м³/м³; g — ускорение силы тяжести, м/с²; L, G — массовые скорости жидкости и пара; $\gamma_{\text{п}}, \gamma_{\text{ж}}$ — удельные веса пара и жидкости; A — коэффициент, зависящий от типа и размеров насадки; для колец Рашига $A = 0,022$, для седел Берля $A = 0,26$.

Для насадки Гудлоу скорость пара в точке захлебывания можно определить по уравнению [473]

$$W_0 = 0,042 \left(\frac{\gamma_{\text{ж}} - \gamma_{\text{п}}}{\gamma_{\text{п}}} \right)^{0,57} \quad (\text{XI}, 4)$$

Для насадки Стедмана [473] — по уравнению

$$W_0 = 0,011 \left(\frac{\gamma_{\text{ж}}}{\gamma_{\text{п}}} \sqrt{\frac{L}{G}} \right)^{0,58} \quad (\text{XI}, 5)$$

Расчет сопротивления насадочной колонны

Для расчета сопротивления насадочной колонны можно использовать уравнения, приведенные в работе [88].

Сопротивление (в мм вод. ст.) слоя сухой насадки высотой 1 м определяют по уравнению

$$\frac{\Delta p_{\text{с}}}{H} = \lambda \frac{W^2 \gamma_{\text{п}}}{2g\varepsilon^2 d_s} \quad (\text{XI}, 6)$$

где W — рабочая скорость пара в полном сечении колонны, м/с; $d_s = 4\varepsilon/a$ — эквивалентный диаметр насадки, м; H — высота слоя насадки, м.

Для насадки из колец Рашига, загруженных внавал

$$\text{при } Re < 40 \quad \lambda = 140/Re \quad (\text{XI}, 7)$$

$$\text{при } Re > 40 \quad \lambda = 16/Re^{0,2} \quad (\text{XI}, 8)$$

где критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{W}{\varepsilon} \cdot \frac{d_s \gamma_{\text{п}}}{\mu_{\text{п}} g} = \frac{4W \gamma_{\text{п}}}{a \mu_{\text{п}} g}$$

($\mu_{\text{п}}$ — вязкость пара, кг·с/м²).

Сопротивление орошаемых насадок определяется по уравнению

$$\frac{\Delta p_{\text{п-ж}}}{H} = \frac{\Delta p_{\text{с}}}{H} \left\{ 1 + C \left[\left(\frac{L}{G} \right)^{1,8} \left(\frac{\gamma_{\text{п}}}{\gamma_{\text{ж}}} \right) \left(\frac{\mu_{\text{ж}}}{\mu_{\text{п}}} \right)^{0,2} \right]^{0,19} \right\} \quad (\text{XI}, 9)$$

где C — коэффициент, определяемый по графику, приведенному на рис. XI-9, в зависимости от отношения рабочей скорости пара к скорости захлебывания.

Графическая зависимость сопротивления орошаемых насадок при всех гидродинамических режимах, предложенная в работе

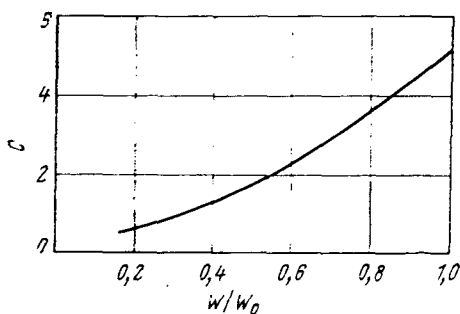


Рис. XI-9. График для определения коэффициента C уравнения (XI, 9).

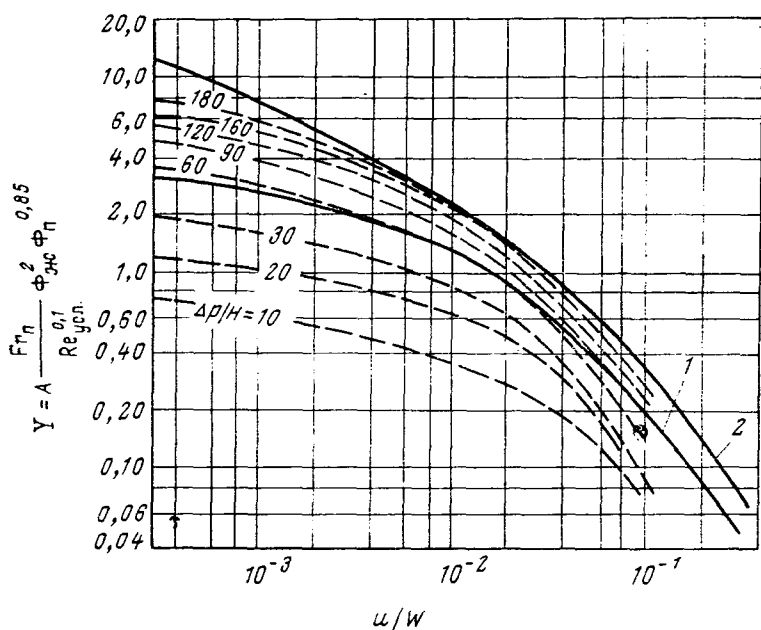


Рис. XI-10. Зависимость комплекса $y = A \frac{Fr_n}{Re_{ysl}^{0,1}} \Phi_z^2 \Phi_n^{0,85}$ от u/W (линии равных $\Delta p/H_{нас}$ в мм вод. ст. на 1 м высоты насадки показаны пунктиром):

1 — линия подвисяния; 2 — линия захлебывания; $Fr = \frac{W^2}{gd_n}$; $Re_{ysl} = \frac{W d_n \gamma_n}{\mu_{жg}}$;

$$\Phi_z = \frac{\gamma_B}{\gamma_{ж}}; \quad \Phi_n = \frac{\gamma_n}{\gamma_{возд}};$$

u — линейная скорость жидкости в полном сечении колонны; γ_B , $\gamma_{возд}$ — удельные веса воды и воздуха; значения коэффициента A определяются по табл. XI.4.

[448], дана на рис. XI-10, заимствованном из работы [200]. Значения коэффициента A для расчета сопротивления по графику, приведенному на рис. XI-10, следует выбирать в зависимости от типа насадки и ее размера:

Тип и укладка насадки	Размер, мм	A
Кольца Рашига в укладку	15—38	0,251
Металлические кольца Рашига внавал	25—51	0,610
Кольца Рашига внавал	9,5—51	1,0
Металлические кольца Палля	25—38	0,261
Седла Инталлокс	13—38	0,370
Седла Берля	13—38	0,471
Проволочные спирали	13	0,447

Могут быть также использованы и другие расчетные корреляции [3, 70, 551].

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАСАДОЧНЫХ КОЛОНН

Эффективность работы насадочных колонн принято оценивать числом теоретических тарелок N либо числом единиц переноса $n_{оп}$, которые связаны соотношением [401]

$$N = n_{оп} [(mG/L) - 1] / \ln (mG/L) \quad (XI, 10)$$

где L , G — мольные потоки жидкости и пара; m — средний наклон линии равновесия в области рабочих концентраций.

Высота колонны, эквивалентная по разделительному действию одной теоретической тарелке (ВЭТТ), может быть рассчитана по уравнениям, приведенным в табл. XI.12. В таблице приняты следующие значения переменных: G , L — нагрузка по пару и жидкости, кг/(м²·ч); G' , L' — мольные потоки пара и жидкости; W — скорость пара в полном сечении колонны, м/с; D_k — диаметр колонны, м; d_n — размер насадки, м; $H_{нас}$ — высота слоя насадки, м; a — удельная поверхность насадки, м²/м³; ε — свободный объем насадки, м³/м³; α — коэффициент относительной летучести; $\mu_{ж}$ — вязкость жидкости, сПз; $\gamma_{ж}$, $\gamma_{п}$ — удельный вес жидкости и пара, гс/см³; M — средний молекулярный вес паровой фазы; H' — константа Генри, кмоль/[м³(кгс/см²)]; P — абсолютное давление, кгс/см²; D_v — коэффициент диффузии легкокипящего компонента, см²/с; t — тангенс угла наклона кривой равновесия; K_1 , K_2 , K_3 — коэффициент и показатели степеней, которые следует выбирать в зависимости от типа насадки и ее размера:

Тип насадки	Размер, мм	K_1	K_2	K_3
Кольца Рашига	9,5	13,1	—0,37	1,24
	12,5	43,0	—0,24	1,24
	25,0	2,31	—0,10	1,24
	50,0	1,46	0	1,24
Седла Берля	12,5	25,2	—0,45	1,11
	25,0	2,06	—0,14	1,11
Сгедмана	50	0,016	0,48	0,24
	75	0,048	0,26	0,24
	150	0,032	0,32	0,24

Таблица XI.2. Уравнения для расчета величины ВЭТТ

N_2/N_1 п/п	Правая часть уравнения для расчета ВЭТТ	Область применения	Номер ссылки
1	$K_1 G^{K_2} D_K^{K_3} H^{0,33} \frac{\alpha \mu_{ж}}{\gamma_{ж}}$	D_K до 750 мм; $D_K/d_n > 8$; $R = \infty$; $W = (0,2 - 0,8) W_0$; $d_n = 9,5 - 50$ мм для колец Рашига и $d_n = 12,5 - 25$ мм для седел Берля	534
2	$\frac{D_K}{M} \left[8,75 G^{0,2} + \frac{10,76 G}{H' P D_v \left(\frac{100 L}{\mu_{ж}} \right)^{0,75} \left(\frac{\mu_{ж}}{100 \gamma_{ж} D_v} \right)^{0,5}} \right]$	$\frac{D_K}{d_n} > 10$	555
3	$18 d_n + 0,012 m \left(\frac{G'}{L'} - 1 \right)$	Для колец Рашига $d_n = 12,5 - 25$ мм, $H_{нас} = 3000$ мм; при изменении $H_{нас}$ величину ВЭТТ следует умножить на $\sqrt{H_{нас}/3000}$	465
4	$28 d_n m \frac{G}{L}$	В режиме подвисяния: для колец Рашига $d_n = 8 - 35$ мм; для седел Берля $d_n = 25$ мм, $\frac{G}{L} = 1 - 2,32$; $m = 0,48 - 2,7$; $H_{нас} = 1 - 2,7$ м	449
5	$705 W^{0,2} \gamma_n^{0,2} \mu_n^{-0,2} \alpha^{-1,2} \varepsilon \left(\frac{G}{L} \right)^{0,342} \times \left(\frac{\gamma_{ж}}{\gamma_n} \right)^{0,19} \left(\frac{\mu_n}{\mu_{ж}} \right)^{0,038} \lg \frac{(L/mG)}{1-(mG/L)}$	В режиме эмульгирования фаз	88

Для приближенных расчетов величин ВЭТТ промышленных колонн могут быть использованы первое и второе уравнения из табл. XI.2; они получены в результате обобщения данных о работе колонн диаметром до 750 мм.

В первом приближении ВЭТТ колонн диаметром до 150 мм можно принимать равной $(1,5-2) D_K$, для колонн диаметром свыше 200 мм — $(2-3) D_K$. Такие величины ВЭТТ свидетельствуют о недостаточно равномерном распределении потоков жидкости и пара по сечению колонны.

АППАРАТУРА ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Сведения о лабораторных ректификационных установках

Конструкции и размеры лабораторных ректификационных установок зависят от ряда факторов: количества смеси, подлежащей разделению; задач, которые преследует ректификация

(отработка технологического режима, наработка продукта, расшифровка состава смеси); температуры и давления, при которых должен протекать процесс; физико-химических свойств смеси, подлежащей разделению.

Емкость кубов колонн, применяемых для разделения кремний-органических продуктов, обычно составляет от 0,5 до 1,5 л; диаметр колонок от 10 до 30 мм.

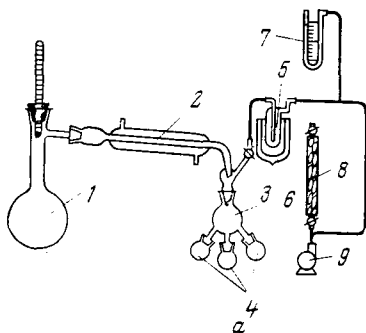
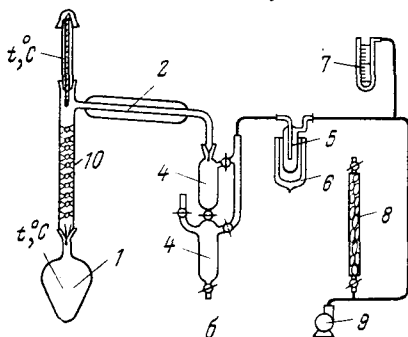


Рис. XI-11. Лабораторные установки для простой перегонки:

а — в колбе Вюрца; б — с дефлегматором; 1 — куб; 2 — холодильник; 3 — паук; 4 — приемники; 5 — ловушка; 6 — сосуд Дьюара; 7 — вакуумметр; 8 — хлоркальциевая колонка; 9 — вакуум-насос; 10 — елочный дефлегматор.



В зависимости от температуры перегонки различают три группы ректификационных колонок: применяемые до 100, до 250 и выше 250 °С. Для колонок второй и третьей групп необходимо обеспечивать более надежную компенсацию тепловых потерь.

Колонки с насыпной насадкой [40, 77, 81, 128, 442, 605] могут работать при остаточном давлении до 1 мм рт. ст. Применение специальных насадок (спиральный зигзаг, пружинная, сетчатые) дает возможность вести процесс при остаточном давлении до 0,1 мм рт. ст. При более низком давлении применяют аппаратуру молекулярной дистилляции.

Грубое деление смеси на широкие фракции могут обеспечить установки простой перегонки; наиболее распространенные типы таких установок приведены на рис. XI-11. Для более четкого деления смеси используют ректификационные колонны с насад-

ками различных типов, основные схемы этих колонок, предназначенных для работы под атмосферным давлением и вакуумом, даны на рис. XI-12.

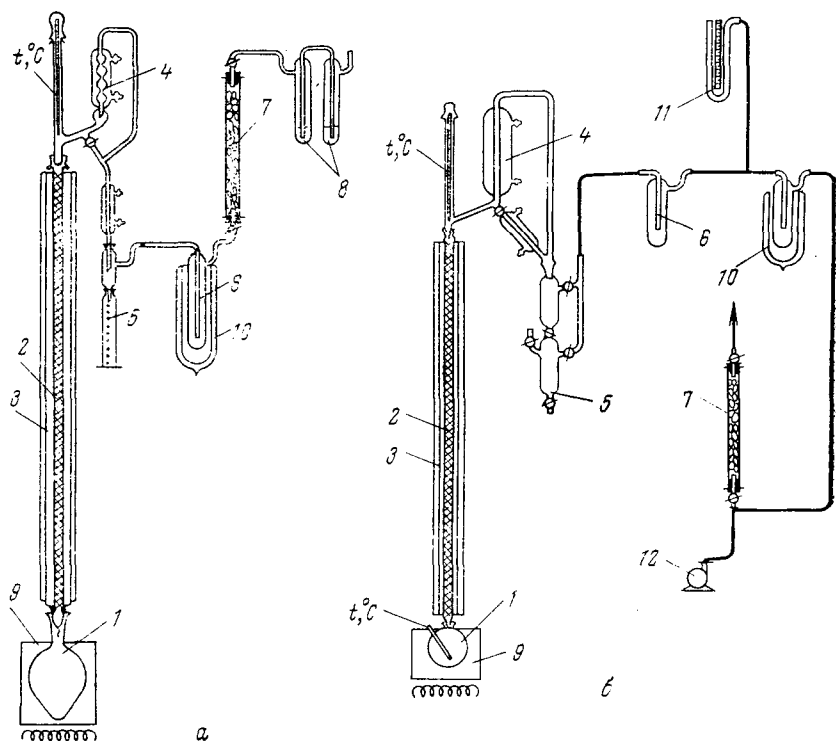


рис. XI-12. Лабораторные ректификационные установки для работы при атмосферном (а) и остаточном (б) давлении:

1 — куб; 2 — колонка с насадкой; 3 — кожух с компенсационным электрообогревом; 4 — дефлегматор; 5 — приемники; 6 — ловушки; 7 — хлоркальциевая колонка; 8 — гидрозатвор; 9 — воздушная баня; 10 — сосуд Дьюара; 11 — вакуумметр; 12 — вакуум-насос.

Аппаратурное оформление лабораторной ректификации

Обогрев кубов колонн осуществляют посредством различных бань: водяных, масляных, воздушных и песочных. Для нагрева самих бань применяют электронагреватели закрытого типа; интенсивность подвода тепла регулируется с помощью автотрансформаторов.

Пары конденсируют в вертикальных аппаратах, являющихся частью головки колонны. Чтобы не допустить переохлаждения флегмы, пары и хладагент движутся прямотоком. В качестве хладагента обычно пользуются водой, а для компонентов с достаточно низкими температурами кипения — рассолом или фреоном.

Если температура кристаллизации некоторых продуктов оказывается выше температуры охлаждающей воды, то конденсатор обогревают с помощью термостата.

При проведении ректификации под вакуумом возможна неполная конденсация легкокипящих компонентов в головке колонны. Для улавливания несконденсировавшихся паров, а также для защиты вакуум-насоса на линии, ведущей к нему, помещают ловушки. Чаще всего в качестве ловушки используют склянки Петри, которые помещают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью.

Обычно применяют следующие охлаждающие смеси: воды со льдом (до 0°C); растворителя (ацетона, этилового спирта) с твердой двуокисью углерода (до -72°C), а также жидкий азот (до -195°C).

Для обеспечения нормального массообмена колонна должна работать в адиабатических условиях, поэтому необходимо предусмотреть компенсацию тепловых потерь в окружающую среду. Наиболее простым и доступным способом является применение теплоизолирующих материалов: асбеста, стекловолокна, мипоры. Этот способ пригоден при рабочих температурах, не превышающих 60°C , а также для изоляции небольших участков аппаратуры, чаще всего переходов от одного обогреваемого участка к другому. При температурах до $100-120^{\circ}\text{C}$ может быть использована теплоизоляция, выполненная в виде вакуумной рубашки. Однако такая рубашка эффективна лишь при значительном разрежении в ней (до 10^{-6} мм рт. ст.), кроме того, ее изготовление связано с серьезными трудностями.

При рабочих температурах выше 60°C надежной теплоизоляцией является электрообогреваемый кожух, состоящий из двух концентрически расположенных трубок. На внешнюю поверхность внутренней трубки по слою асбестовой бумаги наматывают проволоку (нихром, константан), длину и сечение которой рассчитывают, исходя из требуемого теплового режима. Для колонок высотой более 0,7 м компенсационный обогрев выполняют в виде отдельных секций, каждая из которых имеет отдельное регулирующее устройство.

При ректификации кристаллизующихся продуктов для обогрева отдельных участков аппаратуры применяют ленту, выполненную из трех слоев стеклоткани; внутренний слой ленты прошит проволокой, степень нагрева которой регулируется с помощью лабораторного автотрансформатора.

Элементы автоматизации лабораторных колонн

Для получения надежных результатов при разделении и выделении продуктов высокой чистоты необходимо поддерживать заданный технологический режим, что достигается применением различных контуров автоматического регулирования. Обычно

автоматизируют следующие параметры лабораторных колонн: степень обогрева куба колонны; регулируют с помощью контактного термометра, измеряющего температуру куба, или контактного дифференциального манометра, измеряющего перепад давления в колонне, которые включены в электрическую цепь обогрева;

требуемую разность температур компенсационного обогрева; реагирующим элементом служит дифференциальная термопара, измеряющая температуру по обе стороны обогревающего кожуха;

постоянный вакуум в системе; обеспечивается регулятором, выдающим сигнал на изменение количества воздуха, подсасываемого вакуум-насосом, либо включением насоса при превышении остаточным давлением заданной величины и его отключением при падении остаточного давления ниже требуемого уровня;

постоянство флегмового числа; поддерживается делителями флегмы, обеспечивающими заданное соотношение благодаря переключению через реле времени;

постоянство подачи сырья в колонну непрерывного действия; обеспечивается небольшими дозировочными насосами и другими устройствами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАСАДОЧНЫХ КОЛОНН

При пуске новой ректификационной установки или после перегрузки насадки необходимо определить разделяющее действие колонного аппарата, соответствующее числу теоретических тарелок (ступеней разделения) при разделении какой-либо бинарной смеси.

Таблица XI.3. Характеристика эталонных смесей, применяемых для определения эффективности колонн, работающих под атмосферным давлением (здесь α — коэффициент разделения)

Компонент смеси		$t_{\text{кип}}$ компонента, °C		n_D^{20}		α	N^*	Номер ссылки
I	II	I	II	I	II			
Бензол	Толуол	80,1	110,6	1,5011	1,4969	2,48	До 10	176
Этиловый спирт	Вода	78,4	100,0	1,3614	1,3330	2,28	8—12	467
Метиловый спирт	Этиловый спирт	64,7	78,4	1,3289	1,3614	1,71	До 15	467
Метилциклогексан	Толуол	100,8	110,6	1,4229	1,4969	1,28	До 30	467
Бензол	Дихлорэтан	80,1	82,4	1,5011	1,4443	—	До 60	176
n-Гептан	Метилциклогексан	98,4	100,9	1,3877	1,4229	1,074	До 100	471
Четыреххлористый углерод	Бензол	76,7	80,1	1,4603	1,5011	1,09	До 100	35

* В данном случае число теоретических тарелок N характеризует область применения смеси, соответствующую этому числу.

В табл. XI.3 приведены характеристики некоторых стандартных смесей, используемых для определения эффективности колонн, работающих под атмосферным давлением.

Для определения эффективности колонн, работающих в условиях вакуума, используют смеси, приведенные в табл. XI-4.

Таблица XI.4. Характеристика эталонных смесей для определения эффективности колонн, работающих в условиях вакуума
(здесь α — коэффициент разделения)

Компонент смеси		$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$		P , мм рт. ст.	Анализируемый параметр	α	Номер ссылки
I	II	I	II				
Хлорбензол	Этилбензол	132,2	136,2	760—20	n_D^{20}	1,092—1,120	471
<i>n</i> -Гептан	Метилцикло- гексан	98,4	100,9	760—300	То же	1,074—1,053	471 454
Кумол	Бромбензол	152,4	156,0	760—10	»	1,080—1,096	443
Декалин (<i>цис</i> -изо- мер)	Декалин (<i>транс</i> -изо- мер)	185	195	760—6	»	1,140—1,300	624
Дибутилфта- лат	Дибутилазе- лаат	150*	155*	10—1	»	1,256	72 608
Капроновая кислота	Ундециловая кислота	268,4	275	Менее 1	Иодное число	1,650	472

* При остаточном давлении 1 мм рт. ст.

АППАРАТУРА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ В УМЕРЕННОМ И ГЛУБОКОМ ВАКУУМЕ

АППАРАТУРА ПРОСТОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Перегонные кубы

В производстве олигоорганосилоксанов широкое применение находят дистилляционные кубы периодического действия, основные типы которых приведены на рис. XII-1. Емкость этих аппаратов от 0,2 до 5 м³, они могут работать при давлении 0,1 —

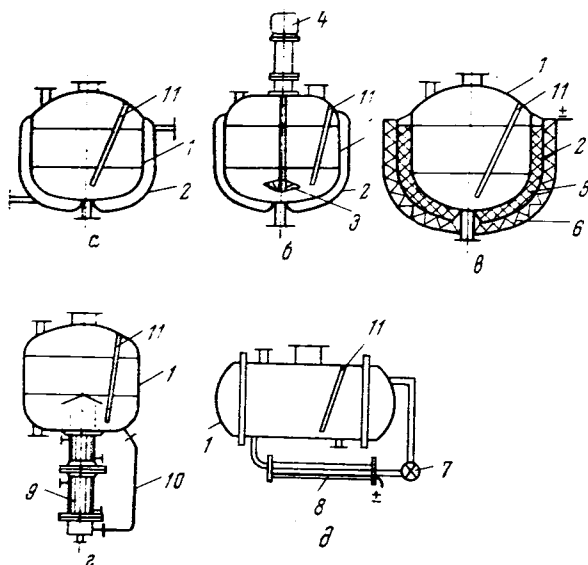


Рис. XII-1. Схемы перегонных кубов для работы при остаточном давлении до 0,1 мм рт. ст.:

а — с обогреваемой рубашкой; б — с обогреваемой рубашкой и перемешиванием жидкости; в — с электрообогревом через рубашку; г — с выносным нагревателем; д — с выносным электронагревателем; 1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — мешалка; 4 — привод мешалки; 5 — легкоплавкий сплав; 6 — секционный электронагреватель; 7 — циркуляционный насос; 8 — выносной электронагреватель; 9 — выносной нагреватель; 10 — циркуляционная труба; 11 — гильза для термомпары.

760 мм рт. ст. Обычно обогрев производят через наружную стенку корпуса, в рубашку которого подают теплоноситель (рис. XII-1, а, б), или с помощью электронагревателей, размещенных на стенках и днище рубашки, внутреннее пространство

которой заполнено каким-либо легкоплавким металлом или сплавом: свинцом, сплавом Вуда и др. (рис. XII-1, в). Такой способ подвода тепла позволяет избежать местных перегревов продукта, находящегося в кубе. Для этой же цели применяют перемешивание продукта мешалкой, обеспечивающей 100—300 об/мин.

Для уменьшения времени пребывания продукта в зоне нагрева применяют выносные нагреватели с циркуляцией продукта с помощью термосифона (рис. XII-1, г) или насоса (рис. XII-1, д).

Дистилляционные кубы нашли широкое применение для отгонки растворителей при производстве олигоэтилсилоксанов (жидкости СГС), низкомолекулярных олигометилфенилциклосилоксанов, гидрофобизирующих жидкостей, для отгонки наиболее легколетучих фракций от высококипящих олигоорганосилоксанов, являющихся целевыми продуктами, например от олигометилсилоксанов, олигоэтилсилоксанов, олигометилфенилсилоксанов и от олигомеров, содержащих гетероатомы в органическом радикале.

Более четкого деления смесей на фракции можно добиться на дистилляционном аппарате ДВ-2, снабженном спиральной насадкой (рис. XII-2) [143].

Дефлегматор 5 (верхняя часть насадки) изготовлен из меди, а ректифицирующая часть 4 (две нижних секции) — из листовой стали.

Насадка состоит из двух лент толщиной 0,2 мм и шириной 200—220 мм — гладкой и гофрированной, свитых в спираль. В результате образуются вертикальные треугольные каналы. Тепло отводится из дефлегматора через крестовину 11. Флегма течет по каналам дефлегматора, а затем попадает на насадку, благодаря чему создается противоток паров и жидкости. Конденсатором служит охлаждаемая верхняя крышка аппарата. Обогрев куба электрический.

Аппарат предназначен для работы при остаточном давлении 0,1—0,5 мм рт. ст. Сопротивление насадки равно 0,5—1,0 мм рт. ст. Эффективность аппарата на смеси этилгексилфталат — этилгексилсебагинат примерно 1 теоретическая тарелка.

Аппарат ДВ-2 применяется в основном при получении жидкостей для диффузионных насосов.

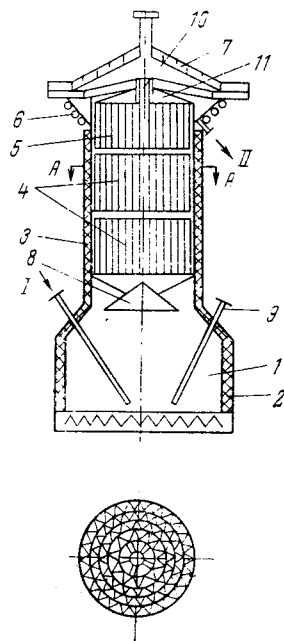


Рис. XII-2. Дистилляционный аппарат ДВ-2: 1 — ввод смеси; 11 — вывод дистиллята; 1 — куб; 2 — нагреватели; 3 — корпус; 4 — насадка; 5 — дефлегматор; 6 — охлаждаемый конус; 7 — конденсатор; 8 — отражатель; 9 — карман для термопары; 10 — стержень; 11 — крестовина.

Роторные дистилляторы

Для создания более мягких температурных условий при нагреве и испарении и с целью уменьшения времени пребывания продукта в зоне высоких температур применяют роторные пленочные испарители, или дистилляторы (рис. XII-3). В основном нашли применение аппараты с жестко закрепленными лопатками,

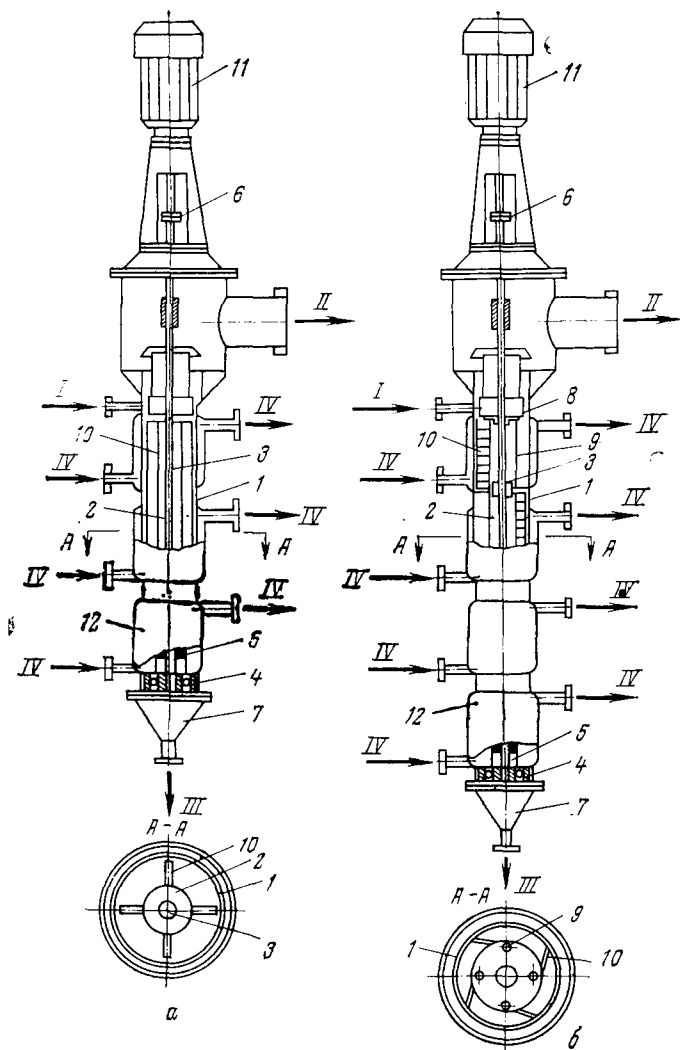


Рис. XII-3. Роторные дистилляторы:

a — с жесткими лопатками; *б* — с шарнирными лопатками; *I* — питание; *II* — пары; *III* — кубовый остаток; *IV* — теплоноситель; *1* — корпус; *2* — ротор; *3* — вал ротора; *4* — нижний подшипник; *5* — нижний сальник; *6* — верхнее торцевое уплотнение; *7* — нижнее дноще; *8* — крестовина; *9* — стяжка; *10* — лопасть (лепесток); *11* — привод; *12* — рубашка обогрева.

имеющие постоянный зазор (1—3 мм) между лопатками и корпусом аппарата [374], и с шарнирными лопатками [363].

При вращении ротора концы лопаток распределяют жидкость по внутренней цилиндрической поверхности корпуса в виде тонкой пленки, которая совершает сложное спиралеобразное движение под действием силы тяжести и ротора [145, 404, 616]. Обогрев корпуса обеспечивается за счет подачи теплоносителя в рубашку аппарата или специальными электронагревателями. В последнем случае рубашку заполняют легкоплавким металлом. В процессе движения пленки жидкости по поверхности нагрева из слоев, близких к ротору, испаряются [195, 543] легкокипящие компоненты, удаляемые через верх, а высококипящие компоненты выводятся снизу в жидком виде. Время пребывания жидкости в роторном испарителе может изменяться от 3 до 100 с [616].

В случае жестко закрепленных лопаток интенсивность теплообмена в значительной степени зависит от зазора между лопатками и корпусом — увеличение зазора от 1 до 2 мм приводит к уменьшению коэффициента теплопередачи на 15% [145]. Максимальные значения коэффициентов теплопередачи характерны для аппаратов с шарнирными лопатками при окружных скоростях 2,0—2,5 м/с; а для аппаратов с жесткими лопатками — при скоростях 8,5—9,5 м/с (зазор 1 мм) и 12 м/с (зазор 2 мм).

В случае применения торцевого уплотнения рабочее давление может составлять 1—2 мм рт. ст., а при герметичном приводе — до 0,1 мм рт. ст.

Для расчета процесса теплопередачи при испарении предложены следующие уравнения [145]:

для трехлопастного жесткого ротора
при зазоре 1 мм

$$Nu = 1,26 \cdot 10^{-7} Re_{ж}^{0,59} Re_{ц}^{0,663} Pe^{0,039} Pr^{0,4} \quad (XII, 1)$$

при зазоре 2 мм

$$Nu = 1,68 \cdot 10^{-7} Re_{ж}^{0,55} Re_{ц}^{0,62} Pe^{0,298} Pr^{0,4} \quad (XII, 2)$$

для ротора с шарнирными лопатками

$$Nu = 0,187 Re_{ж}^{0,025} Pr^{0,4} \quad (XII, 3)$$

где $Nu = \alpha V_s / \lambda$ — критерий Нуссельта; $Pr = \eta_{ж} / a$ — критерий Прандтля; $Pe = q V_s / (r \gamma_{п} a)$ — критерий Пекле; $Re_{ж} = 4u / \mu_{ж}$ — критерий Рейнольдса для падающей пленки; $Re_{ц} = \rho n d^3 / \mu_{ж}$ — центробежный критерий Рейнольдса; λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С); $V_s = (\mu_{ж}^2 g / \gamma_{ж}^2)^{1/3}$ — определяющий размер, м; r — теплота парообразования, Дж/кг; $\gamma_{п}$ — удельный вес паров, Н/м³; $\gamma_{ж}$ — удельный вес жидкости, Н/м³; a — коэффициент температуропроводности жидкости, м²/с; α — коэффициент теплоотдачи от стенки к жидкости, Вт/(м²·°С); ρ — плотность жидкости, кг/м³; u — плотность орошения, кг/(м·ч); n —

число оборотов ротора, об/с; d — диаметр ротора, м; $\mu_{\text{ж}}$ — динамическая вязкость жидкости, кг/(м·с); q — тепловой поток, Вт/м²; $\eta_{\text{ж}}$ — кинематическая вязкость жидкости, м²/с.

В случае использования аппаратов этого типа для нагрева продукта (без испарения) расчетные уравнения имеют вид:

для ротора с жесткими лопатками

$$\text{Nu} = 0,942 \text{Re}_{\text{ж}}^{0,728} \text{Re}_{\text{ц}}^{-0,676} \text{Fr}_{\text{ц}}^{0,91} \text{Pr}^{0,33} \quad (\text{XII}, 4)$$

для ротора с шарнирными лопатками

$$\text{Nu} = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{Re}_{\text{ж}}^{0,82} \text{Re}_{\text{ц}}^{0,1} \text{Pr}^{0,33} \quad (\text{XII}, 5)$$

где $\text{Fr}_{\text{ц}} = n^2 d / g$ — центробежный критерий Фруда.

Приведенные уравнения получены при работе на воде, этаноле, толуоле, четыреххлористом углероде и диметилформамиде при следующих пределах изменения определяющих критериев для каждого уравнения в отдельности:

уравнение

- | | |
|---------|--|
| (XII,1) | Re _ж = 180 — 1100, Re _ц = (0,55—2) · 10 ⁶ , Pe = 1,6—5 |
| (XII,2) | Re _ж = 600 — 1000; Re _ц = (0,9—2) · 10 ⁶ , Pe = 1,8—5 |
| (XII,3) | Re _ж = 180 — 2500, Re _ц = (0,25—1,2) · 10 ⁶ , Pe = 4,8—8 |
| (XII,4) | Re _ж = 750 — 1600, Re _ц = 10 ⁵ —12 ⁵ , Fr _ц = 2—8 |
| (XII,5) | Re _ж = 560 — 1100, Re _ц = (1,6—6) · 10 ⁵ |

Точность расчета по приведенным выше уравнениям составляет ±20%.

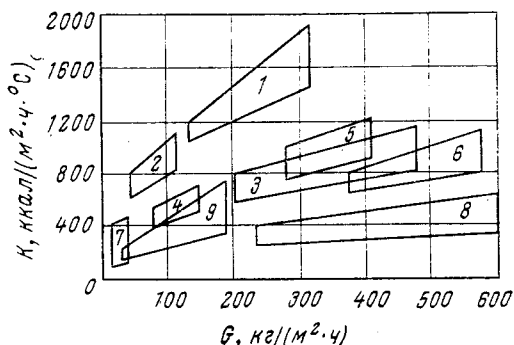


Рис. XII-4. Номограмма для определения коэффициента теплопередачи K различных процессов, протекающих в роторных лопастных аппаратах: 1 — концентрирование жидких растворов; 2 — дегидратация органических соединений; 3 — дистилляция органических соединений; 4 — отгонка летучих; 5 — испарение; 6 — регенерация растворителя; 7 — десорбция; 8 — дистилляция высококипящих органических соединений; 9 — нагрев и дистилляция олигоорганосилоксанов.

На рис. XII-4 приведена номограмма, позволяющая определять коэффициенты теплопередачи K различных процессов (фигуры 1—9) [616]. Значение коэффициента K следует выбирать в пределах вертикального участка соответствующей фигуры, определяемого конкретным расходом жидкости.

Для олигоорганосилоксанов, обладающих вязкостью 200—400 сСт, коэффициент теплопередачи составляет 150—200 ккал/(м²·ч·°С).

Обычно температура стенки на 10—20 °С выше, чем температура продукта, стекающего в пленке, а разность температур между стенкой аппарата и теплоносителем составляет 80—100 °С.

Нижний предел нагрузок для роторных пленочных испарителей определяется условиями полной смачиваемости поверхности нагрева. Для продуктов, свойства которых аналогичны воде, полное смачивание поверхности обеспечивается при следующих нагрузках по жидкости: для аппаратов с жесткими лопатками при зазоре 1 мм — 300 кг/(м²·ч); при зазоре 2 мм — 450 кг/(м²·ч); для аппаратов с шарнирными лопатками — 90 кг/(м²·ч). Все нагрузки отнесены к 1 м² греющей поверхности. Для более вязких жидкостей нагрузки составляют 10—15 кг/(м²·ч). Применение роторных аппаратов возможно при вязкости жидкости до 300 000 сПз.

Для расчета мощности, потребляемой приводом ротора тонкопленочных испарителей, предложены следующие уравнения [144, 146]:

для роторов с жесткими лопатками

$$K_N = A_1 \operatorname{Re}_{\text{ж}}^{0,58} \operatorname{Re}_{\text{ц}}^{-2} \operatorname{Fr}_{\text{ц}} (z/3)^{0,58} \quad (\text{XII}, 6)$$

$$K_N = A_2 \operatorname{Re}_{\text{ж}}^{0,58} \operatorname{Re}_{\text{ц}}^{-1} \operatorname{Fr}_{\text{ц}}^{0,73} (z/3)^{0,58} \quad (\text{XII}, 7)$$

где $K_N = N/(\rho n^3 d^5)$ — критерий мощности; N — потребляемая мощность привода, Вт; z — число лопаток, шт.; A_1, A_2 — постоянные, зависящие от конструктивных особенностей аппарата и некоторых свойств жидкости. Для машинного масла $A_1 = 0,8$; для воды при $\operatorname{Re}_{\text{ц}} = 5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$ $A_2 = 250$, а при $\operatorname{Re}_{\text{ц}} = 10^5 - 6 \cdot 10^6$ $A_2 = 111$;

для роторов с шарнирными лопатками

$$N = 9,8\xi \frac{Rrz}{2g} \left(\frac{\pi n}{30} \right)^3 \sum_{i=1}^{i=x} G_i \quad (\text{XII}, 8)$$

где $\xi = 0,12$ — коэффициент сопротивления; R — радиус аппарата, м; r — радиус центра тяжести лопатки, м; G_i — масса лопатки, кг; x — число ярусов лопаток.

Приведенные уравнения действительны в следующих пределах:

уравнение (XII, 6)

$$\operatorname{Re}_{\text{ц}} = (1,6 - 5) \cdot 10^3, \quad \operatorname{Re}_{\text{ж}} = 5 - 70, \quad \operatorname{Fr}_{\text{ц}} = 3 - 9, \quad z = 3 - 8$$

уравнение (XII, 7)

$$\operatorname{Re}_{\text{ц}} = 5 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^6, \quad \operatorname{Re}_{\text{ж}} = 150 - 1300, \quad \operatorname{Fr}_{\text{ц}} = 3 - 9, \quad z = 3 - 8$$

Составы дистиллята и кубового остатка при дистилляции, проводимой на роторных испарителях, можно рассчитывать по

уравнению простой перегонки для случая частичного испарения [501]

$$\ln \frac{F}{F_W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{(y-x)} \quad (\text{XII}, 9)$$

где F — расход питания, подаваемого в испаритель, кг/ч; F_W — расход неиспарившегося кубового остатка, кг/ч; x_W — состав кубового остатка, масс.%; x_F — состав питания, масс.%; x , y — составы жидкости и пара у поверхности испарения, масс. %.

В производстве олигоорганосилоксанов роторные испарители применяют для непрерывных процессов отгонки растворителей и легкокипящих фракций от основных продуктов реакции, а также для разделения высоковязких олигометилсилоксанов.

РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОЛОННЫ

Колонны с насадкой из регулярно уложенных колец Рашига

Для разделения смесей при остаточном давлении 0,1—5 мм рт. ст. применяют регулярную укладку колец Рашига, что позволяет существенно уменьшить потери давления по высоте аппарата [74, 309, 408], а также блочную насадку [200, 321]. На рис. XII-5 приведены варианты регулярной укладки колец Рашига. Первые два способа укладки в шахматном порядке со сдвигом колец в соседних по высоте рядах на полдиаметра (рис. XII-5, а) [74] или диаметр кольца (рис. XII-5, б) [408] не обеспечивают высокую эффективность разделения. Третий способ (рис. XII-5, в) обеспечивает высокую эффективность и малое гидравлическое сопротивление [309]. При этом способе укладки в каждом горизонтальном ряду насадку располагают по концентрическим окружностям, а в смежном по высоте ряду предусматривают сдвиг колец на толщину стенки. После того как будет исключена возможность просмотра каналов по вертикали насквозь, направление сдвига колец меняют на обратное. В результате по всей высоте аппарата образуется система зигзагообразных спиральных каналов, способствующая эффективному контакту фаз и исключаящая их проскок без взаимного контакта. Одновременно обеспечивается низкое гидравлическое сопротивление насадки.

В колоннах небольшого диаметра (до 150 мм) насадку укладывают в специальные стаканы из листовой стали толщиной 0,5—1 мм, высотой 300—400 мм, имеющие колосниковые решетки внизу и сверху. Стаканы плотно вставляют в корпус колонны, предусматривая необходимую высоту насадки.

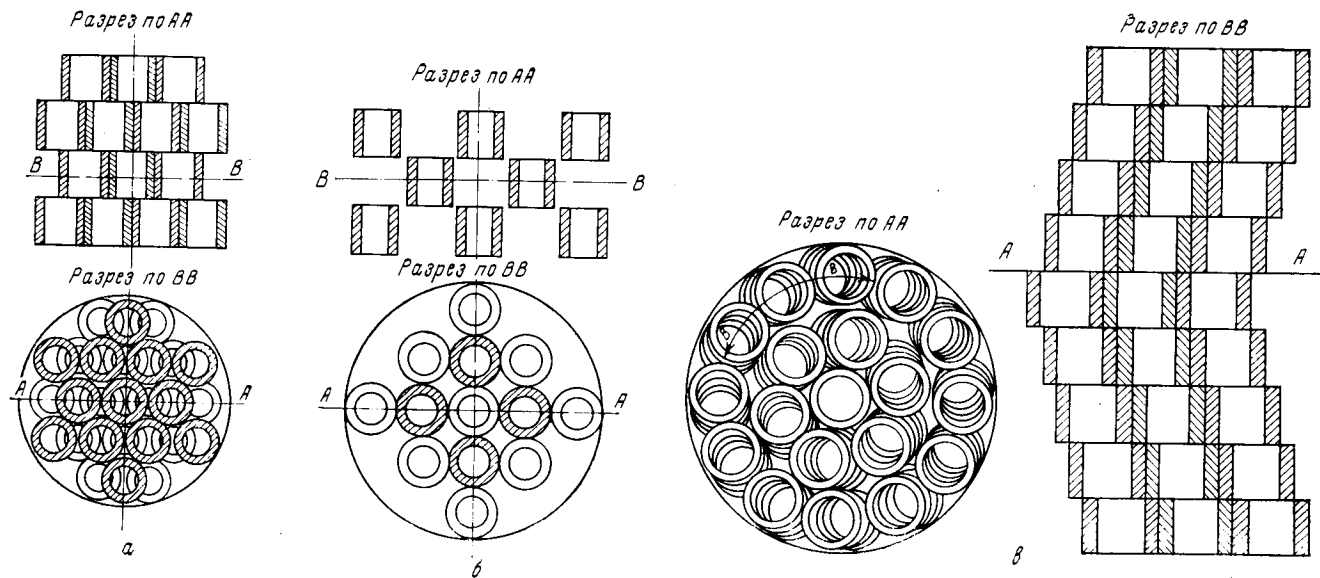


Рис. XII-5. Способы регулярной укладки колец Рашига в контактных аппаратах:

a — шахматный порядок со сдвигом на полдиаметра кольца; *б* — то же, со сдвигом на диаметр кольца; *в* — со сдвигом на толщину стенки кольца и изменением направления сдвига по зигзагообразной спирали.

Общий вид и отдельные узлы колонны диаметром 300 мм с зигзагообразной укладкой колец Рашига даны на рис. XII-6. Между отдельными пакетами насадки установлены распределители для жидкости, действие которых основано на использовании капиллярных сил [267].

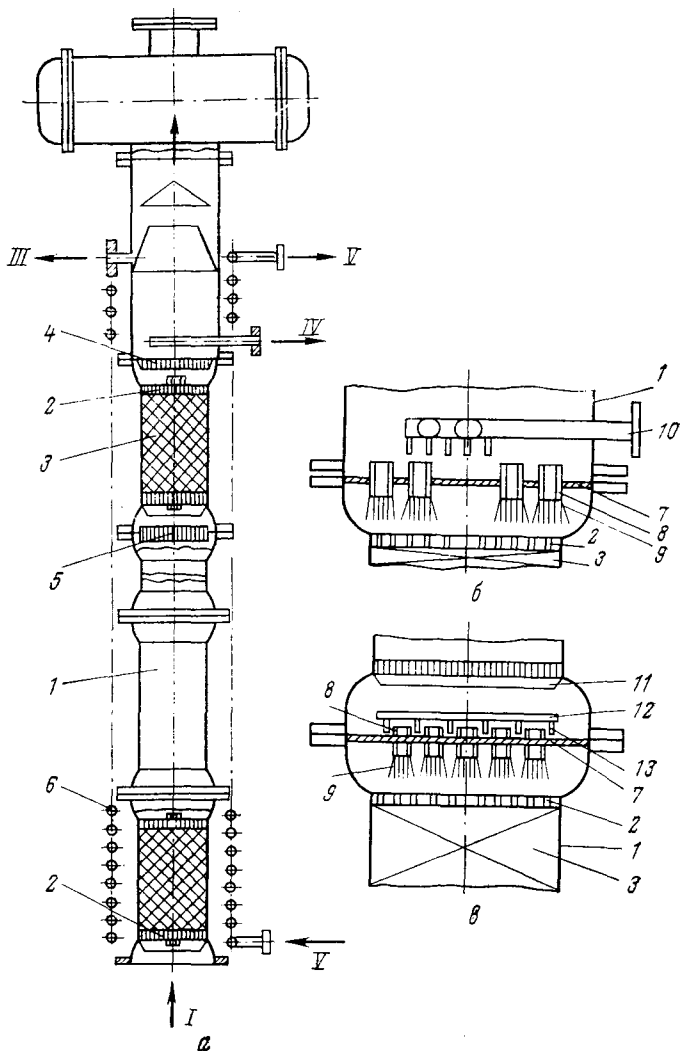


Рис. XII-6. Схема ректификационной колонны с регулярным расположением колец Рашига по зигзагообразным спиральям:

а — общий вид колонны; *б* — верхний распределитель; *в* — промежуточный распределитель; *I* — пары из испарителя; *II* — пар в конденсатор; *III* — дистиллят; *IV* — флегма; *V* — теплоноситель; *1* — корпус; *2* — колосниковая решетка; *3* — насадка; *4* — верхний распределитель жидкости; *5* — междуцарговый распределитель жидкости; *6* — змеевик компенсационного обогрева; *7* — распределительная тарелка; *8* — переливные трубки; *9* — направляющие проволоки; *10* — крестовина; *11* — направляющий конус; *12* — промежуточная тарелка; *13* — сливные трубки.

Таблица XII.1. Условия испытания насадок для ректификационных колонн

Номер кривой на рис. XII-7, XII-8	Тип насадки и способ укладки	Размер колонны, мм			Характеристика насадки			Испытываемая смесь	Давление, мм рт. ст.	Номер ссылки
		D_K	H_K	H_K/D_K	$d_{э}$, см	поверхность контакта, $м^2/м^3$	свободный объем, $м^3/м^3$			
1	Кольца Рашига $15 \times 15 \times 2$ внавал	400	1000	2,5	0,91	310	0,71	Этанол—вода	760	500
2	Кольца Рашига $15 \times 15 \times 2$ внавал	200	2000	10	0,91	310	0,71	Этиленхлорид—толуол	760	440
3	Кольца Рашига $15 \times 15 \times 2$ в шахматном порядке со сдвигом на половину диаметра кольца	95	1350	14	0,91	310	0,71	Хлорбензол—этилбензол	20	440
4	Кольца Рашига $15 \times 15 \times 2$ по зигзагообразной спирали со смещением колец на толщину их стенки	80	1300	16	0,77	340	0,70	Этанол—ацетон	760	314
5	То же	80	1300	16	0,77	340	0,70	Дибутилфталат—дибутилazelат	1	314
6	Стэдмана	200	2000	10	—	—	—	Хлорбензол—этилбензол	100	440
7	Плоскопараллельная сетка при размерах каналов 20×20 мм	200	4000	20	—	—	—	1,2-Пропиленгликоль—этиленгликоль	15	552
8	То же	200	4000	20	—	—	—	1-Метилнафталин — 2-метилнафталин	15	267
9	Плоскопараллельный «Зигзаг»	400	—	—	2,5	180	0,92	Метанол—вода	760	34

Для эффективной работы колонн этого типа большое значение имеет равномерное распределение жидкости в верхней части, так как в процессе течения вниз по насадке жидкость, попавшая в те или иные каналы, практически не перераспределяется и не попадает в другие каналы. При хорошем начальном распределении жидкости пристенный эффект практически отсутствует. Это было проверено при экспериментальном исследовании работы таких колонн диаметром до 125 мм. Промежуточные распределители жидкости также гарантируют равномерное распределение жидкости, но это относится к случаям нарушения равномерной работы верхнего распределителя.

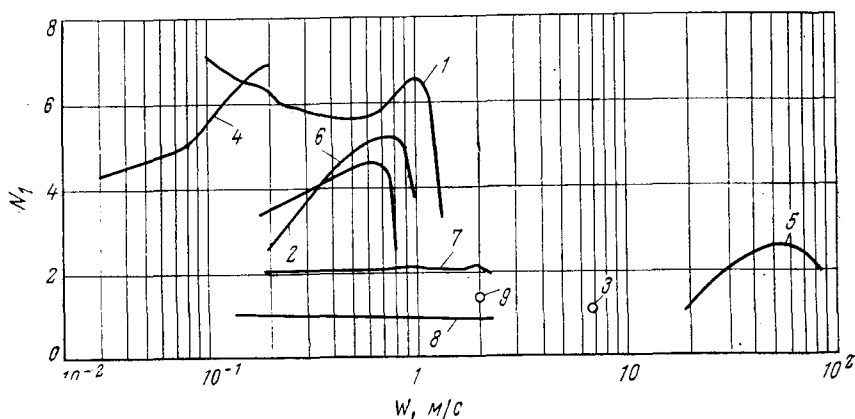


Рис. XII-7. Зависимость эффективности насадок различных типов (N_1 — число теоретических тарелок на 1 м высоты насадки) от скорости пара в полном сечении колонны. Номера у кривых соответствуют приведенным в табл. XII.1.

На рис. XII-7 приведены данные по эффективности, а на рис. XII-8 — по сопротивлению различных типов насадок для условий испытаний, приведенных в табл. XII.1.

При анализе этих данных необходимо иметь в виду, что как рабочие смеси, так и давления были различны. Однако сравнение данных, полученных примерно в идентичных условиях, показывает преимущества насадки из колец Рашига, уложенных по схеме «спиральный зигзаг», по сравнению с другими типами насадок.

Колонны с регулярным расположением колец Рашига по зигзагообразной спирали применяют для разделения различных олигоорганосилоксанов (ПМС, ПФМС и др.); в ряде случаев они обеспечивают выделение индивидуальных олигомеров чистотой 99% и выше. В качестве насадки обычно используют кольца Рашига размером $15 \times 15 \times 2$.

Для расчета предельной скорости пара можно пользоваться уравнением (XI, 3) при $A = -0,141$ для атмосферного давления и $A = 1,054$ для вакуума.

Величину сопротивления можно рассчитать по уравнениям (XI, 6—XI, 9), в которых $\lambda = 325/Re$ при $Re < 120$ —140 и $\lambda = 10/Re^{0,3}$ при $Re > 120$ —140.

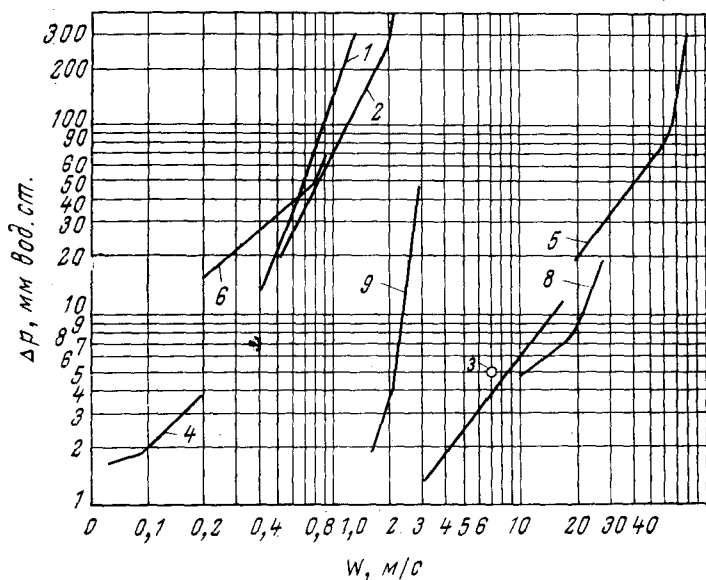


Рис. XII-8. Зависимость сопротивления насадок различных типов, отнесенного к 1 м высоты насадки, от скорости пара в полном сечении колонны.

Ректификационные колонны с насадкой из пружин

Низким гидравлическим сопротивлением, большой производительностью и достаточно высокой эффективностью обладают также колонны с насадкой из проволочных пружин [278, 403]; имеется опыт применения колонн этого типа для разделения кремнийорганических олигомеров.

На рис. XII-9 дана схема колонны с насадкой из пружин. Пружины навиты из проволоки диаметром 2 мм с зазором 1—1,5 мм; диаметр пружин 12—13 мм; их контактная поверхность составляет около $300 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Пружины заполняют весь объем колонны, однако во избежание перетекания жидкости из одного элемента в другой они не должны соприкасаться друг с другом и с корпусом аппарата. В верхней части колонны установлена распределительная тарелка, обеспечивающая равномерное орошение каждой пружины. При большой высоте колонны между

отдельными секциями насадки устанавливают промежуточные распределители жидкости.

На рис. XII-10 приведены данные, полученные при испытании колонны с пружинной насадкой на смеси этанол — вода. Эти данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе [403].

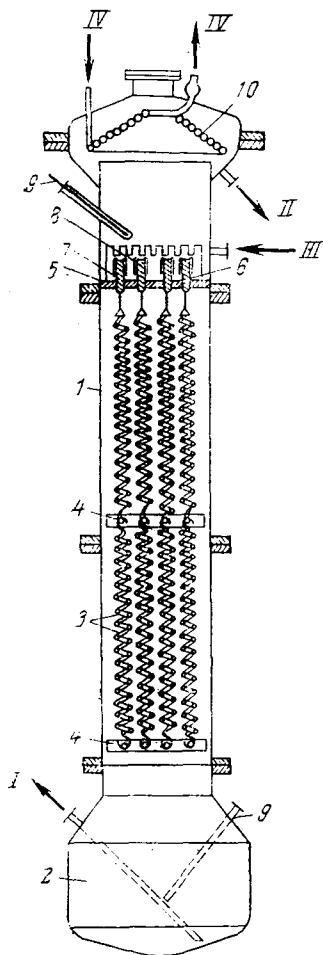


Рис. XII-9. Схема ректификационной колонны с насадкой из проволочных пружин:

I — загрузка и выгрузка сырья; II — дистиллят; III — флегма; IV — хладагент; 1 — корпус; 2 — куб; 3 — пружины; 4 — решетка; 5 — тарелка распределительная; 6 — патрубки; 7 — переливной элемент; 8 — спираль распределителя; 9 — гильза для термомпары; 10 — дефлегматор.

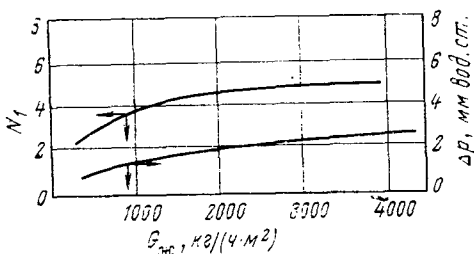


Рис. XII-10. Зависимость эффективности и перепада давления на 1 м высоты насадки из проволочных пружин от нагрузки колонны, работавшей с полным возвратом флегмы ($D = 80$ мм, $H_H = 1300$ мм, $d_H = 10$ мм, смесь этанол — ацетон).

При разделении олигоорганосилоксанов колонны с пружинной насадкой работают под остаточным давлением 0,2—0,8 мм рт. ст., обеспечивая производительность около 1000 кг/(м²·ч).

Трубчатые ректификационные колонны

Колонны этого типа выполнены аналогично кожухотрубчатым теплообменникам (рис. XII-11). Для распределения жидкости по трубкам имеется щелевое распределительное устройство 4

и калиброванные щели в трубках 2, кроме того, оно осуществляется за счет парциальной конденсации паров в конденсаторе 5, трубки которого охлаждаются воздухом определенной температуры.

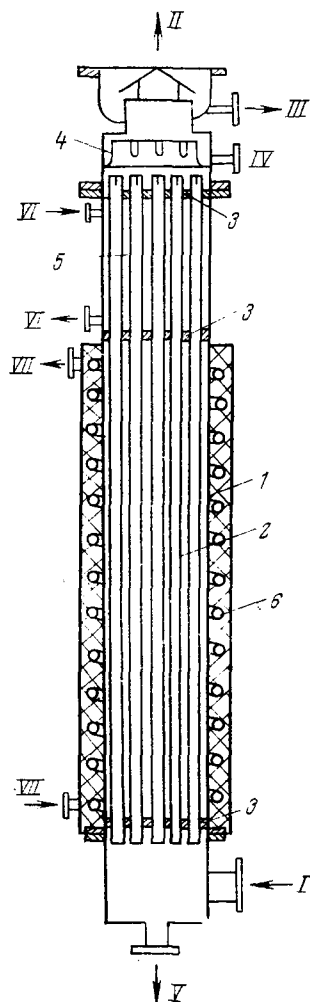


Рис. XII-11. Схема многотрубчатой пленочной колонны:

I — пары в колонну; II — пары в конденсатор; III — дистиллят; IV — флегма; V — продукт; VI — холодагент; VII — теплоноситель; 1 — корпус; 2 — трубки; 3 — трубные решетки; 4 — дозирующее устройство; 5 — парциальный конденсатор; 6 — змеевик компенсационного обогрева.

На рис. XII-12 приведены данные по эффективности (в ВЕП) многотрубчатой колонны и отдельной трубки, полученные в сопоставимых условиях. Как видно, по этому параметру многотрубчатая колонна превосходит однотрубчатую примерно в 1,5—1,7 раза. По-видимому, в первую очередь это связано с ухудшением равномерности распределения жидкости в многотрубчатом аппарате.

Предельную скорость пара для пленочных трубчатых колонн можно рассчитать по уравнению (XI, 3) при коэффициенте $A = 0,4$ [137].

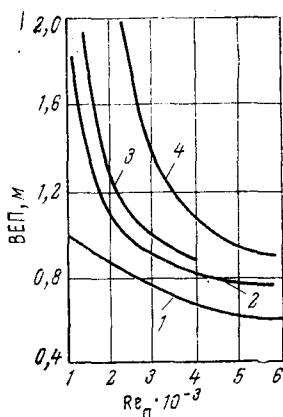


Рис. XII-12. Зависимость ВЕП от критерия Рейнольдса для трубчатой колонны, разделяющей смесь хлорбензол — этилбензол при полном орошении:

для однотрубной колонны диаметром 13 мм, длиной 2 м [256] при давлении: 1 — 760 мм рт. ст.; 2 — 100 мм рт. ст.; 3 — 20 мм рт. ст.; для многотрубной колонны диаметром 150 мм при числе труб 19, их диаметре 14×2 мм и длине 5 м: 4 — 60 мм рт. ст.

Эффективность колонны может быть выражена через число единиц переноса [139, 186] и соответствующую ВЕП [256].

Если сопротивление массопереносу сосредоточено в основном в паровой фазе, то для расчета ВЕП могут быть применены следующие уравнения [137, 256]:

для ламинарной области ($Re_{\pi} < Re_{\pi \text{кр}}$)

$$(ВЕП)_{оп} = 0,068 Re_{\pi} Pr_{\pi} d_0 \quad (XII, 10)$$

для турбулентной области ($Re_{\pi} > Re_{\pi \text{кр}}$)

$$(ВЕП)_{оп} = 13,36 Re_{\pi}^{0,2} Pr_{\pi}^{2/3} d_0 (1 - 10^{-l/(113d)}) \quad (XII, 11)$$

где Re — критерий Рейнольдса для пара; Pr_{π} — диффузионный критерий Прандтля для паровой фазы; d_0 — внутренний диаметр трубки, см; l — длина трубки, см.

Значение $Re_{\pi \text{кр}}$ зависит от отношения l/d :

$$\text{при } l/d \approx 100 \quad Re_{\pi \text{кр}} = 1000 - 1100$$

$$\text{при } l/d \approx 58 \quad Re_{\pi \text{кр}} \approx 800$$

$$\text{при } l/d \approx 32 \quad Re_{\pi \text{кр}} \approx 600$$

Уравнения (XII, 10) и (XII, 11) получены при $L/G = 1$ и давлении от 760 до 1 мм рт. ст. и для области концентраций легколетучего компонента от 20 до 80 мол. %.

В том случае, когда сопротивлением массопереносу в жидкой фазе пренебречь нельзя, по уравнениям [41] рассчитывают частные ВЕП h_{π} и $h_{ж}$

$$h_{\pi} = 2,50 d Re_{\pi}^{0,22} Pr_{\pi}^{2/3} (l/d)^{1/3} \quad (XII, 12)$$

$$h_{ж} = 0,20 \delta Re_{ж}^{0,29} Pr_{ж}^{2/3} (l/\delta)^{0,47} \quad (XII, 13)$$

где $Re_{ж} = \frac{4u}{\mu_{ж}}$ — критерий Рейнольдса для жидкой фазы;

$Pr_{ж} = \frac{\mu_{ж} g}{D_{ж} \gamma_{ж}}$ — критерий Прандтля для жидкой фазы; $Pr_{\pi} =$

$= \frac{\mu_{\pi} g}{D_{\pi} \gamma_{\pi}}$ — критерий Прандтля для паровой фазы; D_{π} , $D_{ж}$ — коэффициенты диффузии для паровой и жидкой фаз, $\text{м}^2/\text{с}$; l , d — высота и диаметр колонны, м; δ — средняя толщина пленки жидкости, м; μ_{π} , $\mu_{ж}$ — динамическая вязкость паровой и жидкой фаз, $\text{кгс} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

Уравнения (XII, 12) и (XII, 13) справедливы при $25 < (l/d) < 100$; $Re_{\pi} = 3000 - 7000$ и $80 < Re_{ж} < 250$.

Для расчета ВЕП используют уравнение аддитивности фазовых сопротивлений массопереносу

$$ВЕП_{оп} = h_{\pi} + \frac{mG}{L} h_{ж} \quad (XII, 14)$$

Точность расчетов составляет $\pm 20\%$.

Аналогичные уравнения для расчета частных высот массопередачи предложены для колонн с постоянным $l/d \approx 60 - 70$ [134].

Потерю напора в пленочных колоннах рассчитывают по уравнению [71, 137]

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{2f\gamma_n W_n^2}{gd_3} \quad (\text{XII}, 15)$$

где f — коэффициент сопротивления сухой насадки; l — длина насадки, м; γ_n — удельный вес паров, кгс/м³; W_n — объемная скорость паров в полном сечении колонны, м³/(м²·с); d_3 — эквивалентный диаметр насадки, м.

Уравнение (XII, 15) справедливо при плотности орошения не более 5 м³ (м²·ч). При большей плотности орошения необходимо учитывать толщину пленки жидкости и скорость ее течения по поверхности насадки [137].

Колонны этого типа в ряде случаев могут с успехом заменить аппараты ДВ-2.

Пленочные колонны с плоскопараллельной насадкой

По рабочим характеристикам колонны этого типа аналогичны трубчатым, но их свободный объем используется более полно.

Схемы колонны с плоскопараллельной пакетной листовой насадкой, испытанной при разделении олигоорганосилоксанов, дана на рис. XII-13.

В каждой царге установлены пять пакетов, из которых два верхних имеют высоту 200 мм, а три следующих — высоту 700 мм. Пластины изготовлены из нержавеющей стали толщиной 0,8 мм. Расстояние между пластинами в коротких пакетах составляет 5, а в длинных 7 мм. Для лучшего распределения жидкости пластины коротких пакетов покрыты металлической сеткой. Смежные по высоте пакеты повернуты друг относительно друга на 90°, что также способствует лучшему распределению жидкости по насадке.

Эффективность разделения колонны с плоскопараллельной насадкой соизмерима с данными других исследователей [34, 178, 455]: ВЕП при испытании на смеси хлорбензол — этилбензол составила 1—3 м (остаточное давление 60 мм рт. ст.), а перепад давления — 3—10 мм вод. ст. на 1 м насадки при изменении плотности орошения от 7 до 25 кг/(м·ч).

В табл. XII.2 приведены результаты разделения низковязких ПМС в колонне с плоскопараллельной насадкой.

Колонна с плоскопараллельной насадкой обеспечивает разделение сложной смеси олигодиметилсилоксанов на отдельные фракции, в которых концентрация основных компонентов составляет 90—95%, и позволяет за счет малого гидравлического сопротивления снизить температуру в испарителе примерно на 40 °С по сравнению с обычной насадочной колонной.

Расчет предельных нагрузок для колонн с плоскопараллельной насадкой может быть проведен по уравнению (XI, 3) при $A = 0$ [137].

При нагрузках по жидкости не более $18 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ перепад давления рассчитывают по уравнению (XII, 15) с учетом толщины пленки жидкости и ее скорости.

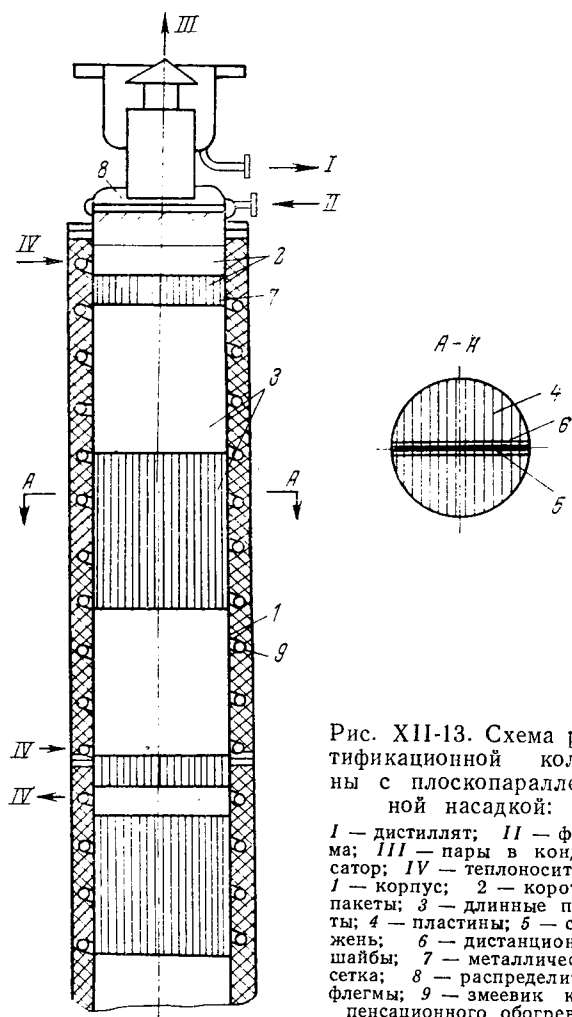


Рис. XII-13. Схема ректификационной колонны с плоскопараллельной насадкой:

I — дистиллят; *II* — флегма; *III* — пары в конденсатор; *IV* — теплоноситель; *1* — корпус; *2* — короткие пакеты; *3* — длинные пакеты; *4* — пластины; *5* — стержень; *6* — дистанционные шайбы; *7* — металлическая сетка; *8* — распределитель флегмы; *9* — змеевик компенсационного обогрева.

Коэффициент сопротивления сухой насадки из плоскопараллельных листов зависит от Re_n :

$$\text{при } Re_n = 25 - 560$$

$$f = 24/Re_n$$

$$\text{при } Re_n = 560 - 2500$$

$$f = 2,6/Re_n^{0,65}$$

$$\text{при } Re_n = 2500$$

$$f = 0,125/Re_n^{0,26}$$

**Таблица XII.2. Параметры ректификации низковязких ПМС
в колонне с плоскопараллельной насадкой при остаточном давлении
20 мм рт. ст. и флегмовом числе 10**

Испаритель		Колонна		Состав дистиллята*
температура, °C		температура в головке, °C	выход дистиллята, %	
смеси на входе	паров на выходе			
20	65—70	55—59	3,5	M_2D (~95%)
20	70—87	59—82	10,1	$M_2D + M_2D_2$
20	87	82—92	12,3	M_2D_2 (90—95%)
20	87—115	92—112	20,6	$M_2D_2 + M_2D_3$
20	115—130	112—115	9,4	M_2D_3 (90%)
20	130—135	11 —130	4,5	$M_2D_3 + M_2D_4$
			Выход кубового остатка равен 39,6%	

* M — триметилсилоксановое звено $O_{0,5}Si(CH_3)_3$; D — диметилсилоксановое звено $OSi(CH_3)_2$.

Для расчета перепада давления в колонне при больших плотностях орошения необходимо пользоваться следующим уравнением:

$$\frac{\Delta p_{ор}}{\Delta p_{сух}} = \frac{500}{d_3^{2,15}} L_V + 1 \quad (XII, 16)$$

где $\Delta p_{ор}$ — сопротивление орошаемой насадки; $\Delta p_{сух}$ — сопротивление сухой насадки; L_V — плотность орошения, $m^3/(m^2 \cdot ч)$; d_3 — эквивалентный диаметр каналов насадки, равный удвоенному зазору между листами, м.

При проведении технологических расчетов ректификации ВЕП для плоскопараллельных насадок можно определять по уравнениям, рекомендованным для отдельной трубки с орошаемыми стенками, принимая вместо диаметра трубки эквивалентный диаметр каналов насадки [256].

Пленочные ректификационные колонны с насадкой из плоских листов металлической сетки

Среди других конструкций пленочных колонн представляют интерес колонны, которые имеют узкие параллельные каналы, образованные листами металлической сетки [267, 552]. Через отверстия в сетке пар и жидкость имеют возможность равномерно распределяться по сечению колонны, что сводит к минимуму колебания давлений и концентраций. Неровная поверхность сетки способствует также турбулизации потоков пара и жидкости и обеспечивает большую поверхность контакта фаз по сравнению с аналогичной насадкой из гладких пластин. Через каждые

4—5 м по высоте насадки устанавливают перераспределители жидкости.

Результаты испытаний колонны из полос металлической сетки на смеси 1-метилнафталин — 2-метилнафталин при ячейках размером 20 мм и остаточном давлении 5 мм рт. ст. [267], а также

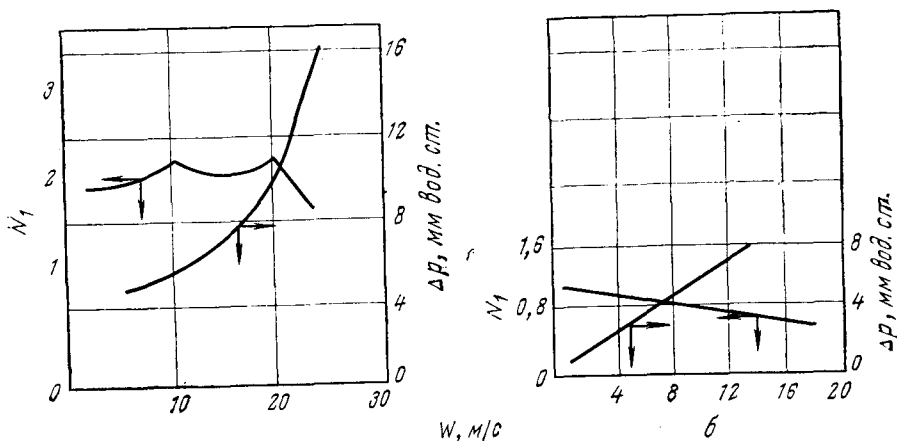


Рис. XII-14. Зависимость эффективности и сопротивления, отнесенных к 1 м высоты насадки, от линейной скорости пара для колонны с насадкой из полос металлической сетки ($D = 200$ мм $N_{\text{нас}} = 4$ м); на эталонных смесях: а — 1-метилнафталин — 2-метилнафталин, $P = 5$ мм рт. ст. [298]; б — 1,2-пропиленгликоль — этиленгликоль, $P = 15$ мм рт. ст. [552].

на смеси 1,2-пропиленгликоль — этиленгликоль при остаточном давлении 15 мм рт. ст. приведены на рис. XII-14 [552].

Эффективность разделения орошаемой насадки из сетки почти постоянна в широком диапазоне нагрузок.

РОТОРНЫЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОЛОННЫ

Колонны с вращающимися тарелками

Из роторных ректификационных аппаратов с разбрызгивающими устройствами (тарелками) наибольшее распространение в промышленности получили колонны Киршбаума — Штора [256, 378, 552], показанные на рис. XII-15. Роторная колонна состоит из цилиндрического вертикального корпуса 1 с валом 2, на котором смонтированы пакеты из концентрических усеченных конусов 4, сборных тарелок для жидкости 3, имеющих патрубки 5 для прохода пара, и каплеотбойников 6.

Одна сборная тарелка и один пакет из усеченных конусов образуют одну ступень ректификации. При вращении вала 2 жидкость под действием центробежной силы поднимается по конусам 4 и разбрызгивается в виде струй, состоящих из мелких

капель и движущихся к стенке колонны. Под действием силы тяжести капли, попавшие на стенку, улавливаются каплеотбойниками 6 и стекают на сборные тарелки 3. Через переливное устройство жидкость частично стекает на нижерасположенную тарелку, а частично вновь подхватывается вращающимися паке-тами конусов и разбрызгивается. При переходе от ступени к ступени пар проходит через патрубки 5. Контакт жидкой и паровой фаз происходит в области завес, образуемых каплями, выбро-шенными из конусов 4.

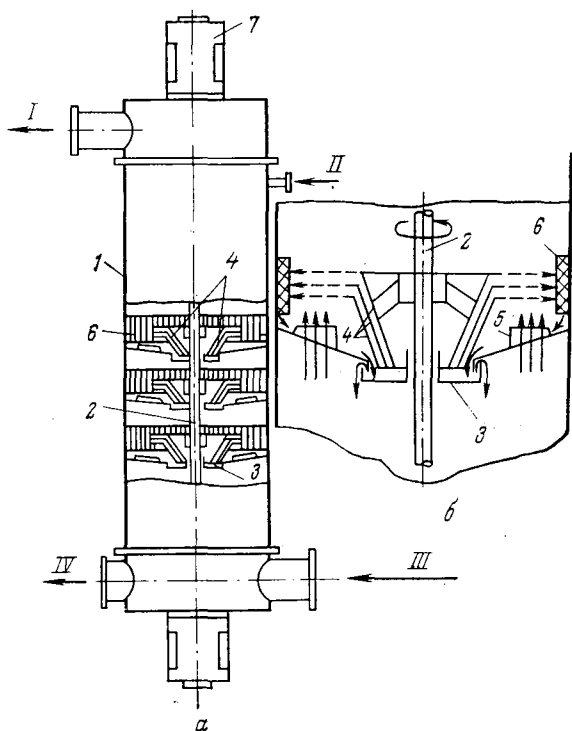


Рис. XII-15. Роторная колонна с вращающимися разбрызгивающими тарелками:

a — схема колонны; *b* — схема тарелки; *I* — пары; *II* — флегма; *III* — пары из испарителя; *IV* — жидкость; 1 — корпус; 2 — вал; 3 — тарелка для сбора жидкости; 4 — разбрызгивающие конусы; 5 — патрубок для прохода пара; 6 — каплеотбойник; 7 — привод.

В мировой и отечественной практике выпускаются аппараты диаметром 300, 700, 1000 и 1400 мм при расстояниях между тарелками от 150 до 300 мм. Максимальное число тарелок в промышленных колоннах ограничивается длиной вала и составляет от 10 до 15.

Число оборотов ротора лежит в диапазоне 300—1000 об/мин. Потребляемая мощность составляет 0,7—1,5 кВт/м² площади тарелки.

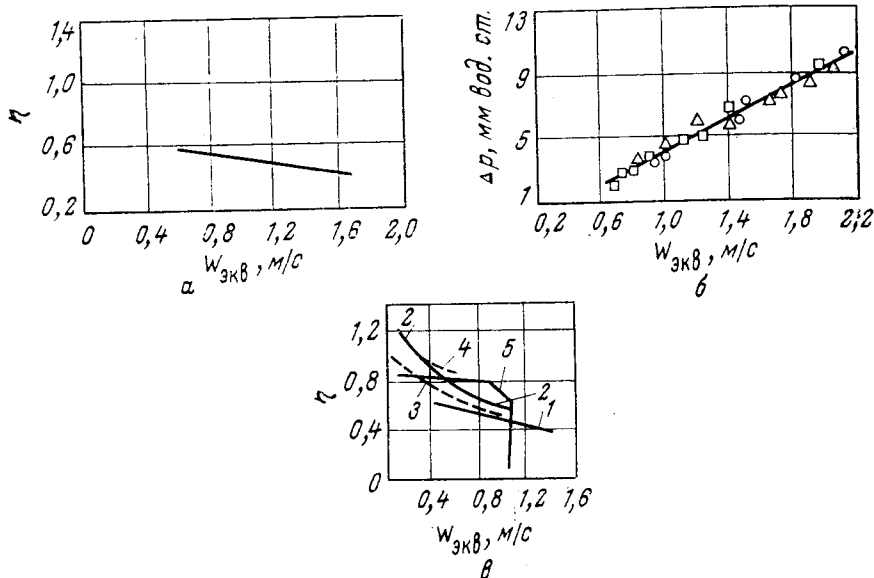


Рис. XII-16. Характеристики работы роторной тарельчатой колонны:
 а — зависимость к. п. д. от эквивалентной скорости воздуха [552] при $D_K = 500$ мм, $H_K = 2200$ мм, наличии 14 реальных ступеней, скорости ротора 900 об/мин, $P = 10$ мм рт. ст., при разделении смесей *транс*-декалин — *цис*-декалин, 1,2-пропиленгликоль — этиленгликоль и др. [552]; б — зависимость перепада давления (на одну теоретическую тарелку) от эквивалентной скорости воздуха [552] при $D_K = 500$ мм, $H_K = 2200$ мм, $h_T = 150-300$ мм, при разделении смеси 1,2-пропиленгликоль — этиленгликоль и давлении: $\square = 3$; $\circ = 5$; $\triangle = 10$; $\diamond = 15$ мм рт. ст.; в — зависимость к. п. д. колонн различных размеров от давления и эквивалентной скорости воздуха [540] при следующих условиях:

Позиция	Разделяемая смесь	Давление в верхней части колонны, мм рт. ст.	D_K , мм	N
1	1-метилнафталин — 2-метилнафталин	5		
2	Хлорбензол — этилбензол	50	500	8
3	Этанол — вода	100		
4	Этанол — вода	760	900	4
5	Этанол — вода	760	Колпачковая тарелка диаметром 750 мм, колпачки диаметром 90 мм	

При испытании на различных смесях роторные тарельчатые колонны показали высокую эффективность и малое сопротивление (рис. XII-16).

Обычно роторные ректификационные аппараты рассчитывают на нагрузки, соответствующие эквивалентной скорости воздуха 0,8—1 м/с.

Роторные лопастные ректификаторы

Из аппаратов этого типа получили распространение ректификаторы, в которых используется принцип термической дистилляции [259, 269, 364, 365, 584].

На рис. XII-17 дана схема пленочного ректификатора с шарнирными лопатками. Пары продукта, образовавшиеся в испарителе, поднимаются в пространстве между ротором и статорм и конденсируются на охлаждаемой поверхности ротора. Под действием центробежной силы конденсат отбрасывается по радиусу на обогреваемую поверхность корпуса, где смешивается со стекающей вниз флегмой и вновь испаряется. Испарившийся конденсат поднимается вверх, вновь конденсируется, и процесс повторяется.

Многократная конденсация пара и испарение жидкости обеспечивают высокий эффект разделения. Поскольку кольцевой зазор между ротором и статорм в основном свободен для прохода пара, перепад давления по высоте аппарата незначителен.

Процесс термической ректификации необходимо проводить таким образом, чтобы количество паров, испаряющихся со стенок корпуса, было равно количеству паров, конденсирующихся на роторе.

Ряд иностранных фирм применяет роторные пленочные ректификаторы диаметром от 200 до 850 мм и высотой до 6 м для получения диоктилфталата, очистки капролактама, в производстве жирных кислот, этаноламинов, гликолей и др. продуктов.

В последние годы предложены усовершенствованные конструкции роторных аппаратов (рис. XII-18) [175]. Отличительной особенностью одной из приведенных конструкций является разделение поверхности испарения на отдельные секции с переливными устройствами и применение лопастей волнистой формы, что позволяет увеличить зазор между корпусом и ротором.

Жидкость, не испарившаяся в соответствующей секции, собирается в переливном устройстве 3, откуда поступает на распределительные стаканы 6 ротора, с которого центробежной силой она вновь отбрасывается на следующую секцию поверхности испарения. Применение такой схемы движения жидкости позволяет улучшить ее распределение по поверхности испарения.

Эффективность роторного ректификатора с шарнирными лопатками может составлять от 1,0—1,5 до 8 теоретических тарелок на 1 м высоты аппарата [584], перепад давления — 20—30 мм вод. ст. на 1 м высоты аппарата [552].

Для определения эффективности предложено следующее уравнение [584]:

$$n_T = 1,8 \frac{G_{Ds}}{G_D} = 1,8 \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} (y_2 - y_1) + \frac{\alpha}{\alpha^2 - 1} \ln \frac{y_2 (1 - y_1)}{y_1 (1 - y_2)} \right] \quad (\text{XII}, 17)$$

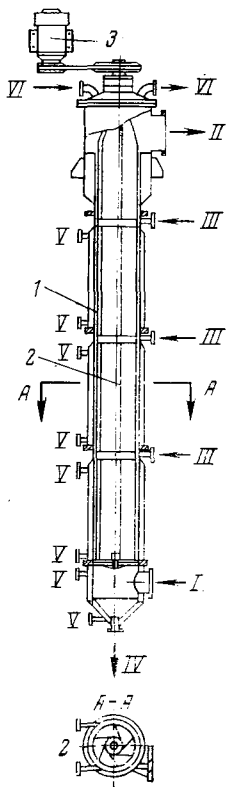


Рис. XII-17. Роторный лопастной ректификактор с шарнирными лопатками:

I — пары в колонну; *II* — пары в конденсатор; *III* — флегма (сырье); *IV* — продукт в испаритель; *V* — теплоноситель; *VI* — хладагент; *1* — корпус; *2* — ротор; *3* — привод.

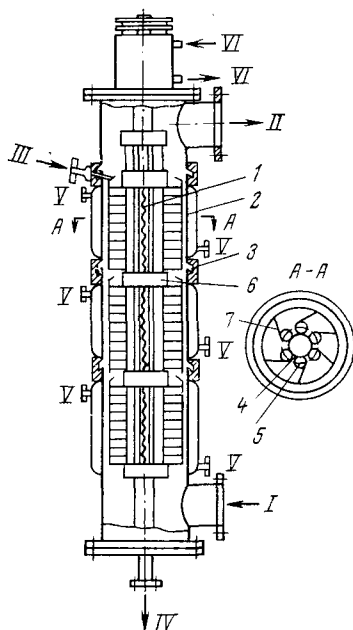


Рис. XII-18. Роторный лопастной ректификактор с гофрированными лопастями:

I — пары из испарителя; *II* — пары в конденсатор; *III* — флегма; *IV* — жидкость в испаритель; *V* — теплоноситель; *VI* — хладагент; *1* — ротор; *2* — корпус; *3* — переливные устройства; *4* — центральная труба ротора; *5* — трубки ротора; *6* — распределительные стаканы; *7* — лопасти.

где G_{Ds} — количество вещества, испарившегося с единицы высоты аппарата, кмоль/ч; G_D — количество пара из куба, проходящего через единицу высоты аппарата, кмоль/ч; α — относительная летучесть; y_1 , y_2 — конечная и начальная концентрации легколетучего компонента в парах, мол. %.

Предложен также метод расчета общей ВЕП для «термического» ректификатора [175].

Расчет гидравлического сопротивления роторного аппарата рекомендуют проводить по следующим уравнениям [175]:

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 \quad (\text{XII}, 18)$$

$$\Delta p_1 = (\lambda_n + \lambda_{вр}) \frac{\rho_n W_n^2 l_p}{2d_3} \quad (\text{XII}, 19)$$

$$\Delta p_2 = 17 \cdot 10^{-3} W_n^2 L^{11,5} n^0,76 \quad (\text{XII}, 20)$$

где Δp_1 — удельное гидравлическое сопротивление неорошаемого аппарата; Δp_2 — гидравлическое сопротивление за счет орошения; λ_n , $\lambda_{вр}$ — коэффициенты трения воздуха при неподвижном и вращающемся роторах; ρ_n — плотность газа (пара), кг/м³; l_p — высота рабочей части ротора, м.

Значения λ_n и $\lambda_{вр}$ для турбулентного режима течения газов ($Re_n > 3000$) могут быть определены из соотношений:

$$\lambda_n = 2,83 Re_n^{-0,295} \quad (\text{XII}, 21)$$

$$\lambda_{вр} = A Re_n^{-\alpha} \quad (\text{XII}, 22)$$

Величины A и α определяют в зависимости от скорости вращения ротора:

Скорость вращения ротора, об/мин	A	α
300	0,45	0,118
500	1,35	0,206
700	13,8	0,42
950	95,8	0,605

АППАРАТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Отличительной особенностью аппаратов молекулярной дистилляции является относительно небольшое расстояние между поверхностями конденсации и испарения и незначительное гидравлическое сопротивление системы. Конструкции аппаратов молекулярной дистилляции весьма разнообразны. По конструкции и принципу действия их можно подразделить на следующие основные типы:

аппараты с плоской горизонтальной поверхностью испарения [138, 416, 519, 520, 526];

аппараты с падающей пленкой [375, 376, 377, 582];

роторные аппараты [136, 268, 270, 324, 344, 388, 458, 474, 548].

В производстве кремнийорганических олигомеров нашли применение одноступенчатые кубы периодического действия с плоской горизонтальной поверхностью испарения и многоступенчатые аппараты с плоской поверхностью испарения [303, 526].

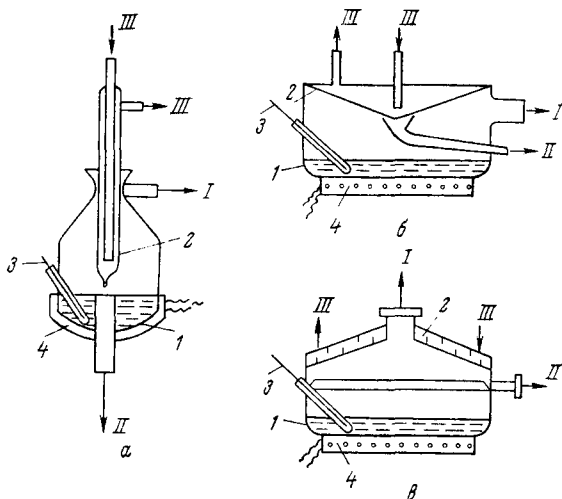


Рис. XII-19. Схемы кубов молекулярной дистилляции с плоской горизонтальной поверхностью испарения:

а, б и в — различные варианты; *I* — к вакуум-насосу; *II* — дистиллят; *III* — холодагент; *1* — обогреваемая поверхность; *2* — конденсатор; *3* — термометр; *4* — обогрев.

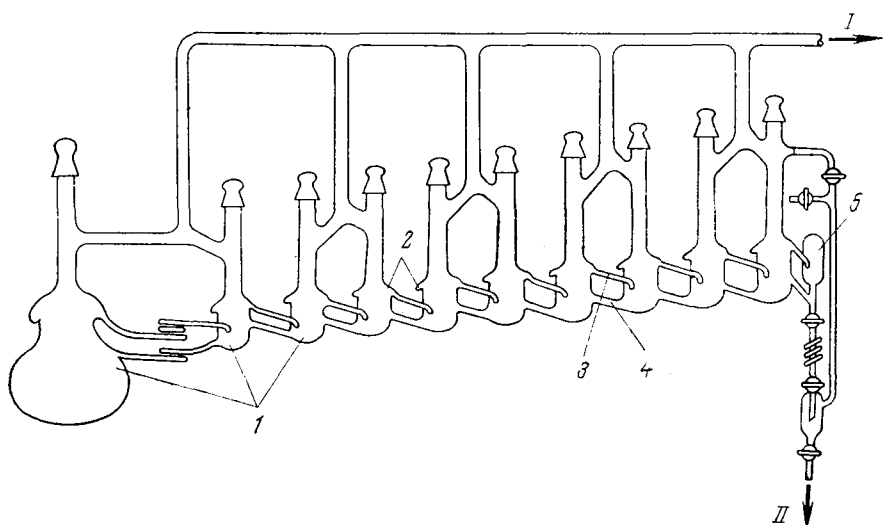


Рис. XII-20. Схема многоступенчатой установки Мельпольдера [526]:

I — к вакуум-насосу; *II* — дистиллят; *1* — дистилляционные кубы; *2* — кольцевые сборники дистиллята; *3* — трубки для перетока дистиллята; *4* — трубки для перетока кубового остатка; *5* — сборник дистиллята.

Некоторые типы аппаратов молекулярной дистилляции с плоской горизонтальной поверхностью испарения, применяемые для разделения олигоорганосилоксанов в лабораторных условиях и опытно-промышленном производстве, приведены на рис. XII-19.

Для лабораторных целей пригодны кубы емкостью от 0,3 до 1 л, в которых расстояние между поверхностями испарения и конденсации равно 2—5 см. В опытно-промышленном производстве нашли применение аппараты емкостью от 20 до 100 л, имеющие диаметр до 1 м и расстояние между поверхностями испарения и конденсации более 100 мм.

Аппараты работают при давлении 10^{-2} — 10^{-4} мм рт. ст. и температурах до 350 °С; их эффективность обычно составляет (0,3—0,5) Т. М. Т. (теоретических молекулярных тарелок).

При тщательном разделении смесей с выделением индивидуальных соединений применяют аппараты многоступенчатой молекулярной дистилляции. В лабораторной практике нашел применение аппарат Мельпольдера [93, 94, 526] (рис. XII-20), который состоит из последовательно соединенных кубов молекулярной дистилляции, обеспечивающих противоток легко- и высококипящих компонентов.

К. п. д. ступени аппарата, определенный на смеси этилгексилфталат — этилгексилсебацнат, составляет 0,75 [93]. Емкость первого куба 0,5—1 л; задержка жидкости в аппарате, имеющем 10 кубов, не превышает 50—80 см³.

Для четкого деления смесей в опытно-промышленном производстве применяют многоступенчатый аппарат тарельчатого типа [303], схемы которого представлены на рис. XII-21.

По высоте аппарата на двух противоположных его сторонах расположены испарители 4 и конденсаторы 5, каждая пара которых образует отдельные ступени дистилляции 3. Конденсатор нижележащей и испаритель вышележащей ступеней выполнены в одном корпусе, образующем дистилляционную тарелку. Испаритель имеет направляющие перегородки 6, которые удлиняют путь жидкости, что способствует увеличению эффективности разделения. Уровень жидкости на тарелке обычно составляет 2—5 мм.

В пазу дистилляционной тарелки между испарителем и конденсатором расположен нагревательный элемент.

Проходя по испарителю любой ступени, например Ia, жидкость частично испаряется и пары, обогащенные легкокипящим компонентом, конденсируются в конденсаторе IIб, откуда стекают в испаритель IIа, расположенный на противоположной стороне корпуса колонны. Избыток жидкости из испарителя Ia по лотку 7 перетекает на нижележащую тарелку и т. д.

Таким образом, в аппарате осуществляется многократное испарение и конденсация компонентов смеси, в результате чего

в верхней части колонны концентрируются легкокипящие компоненты, а в нижней — высококипящие.

Расстояние между тарелками составляет от 70 до 250 мм в зависимости от размеров аппарата.

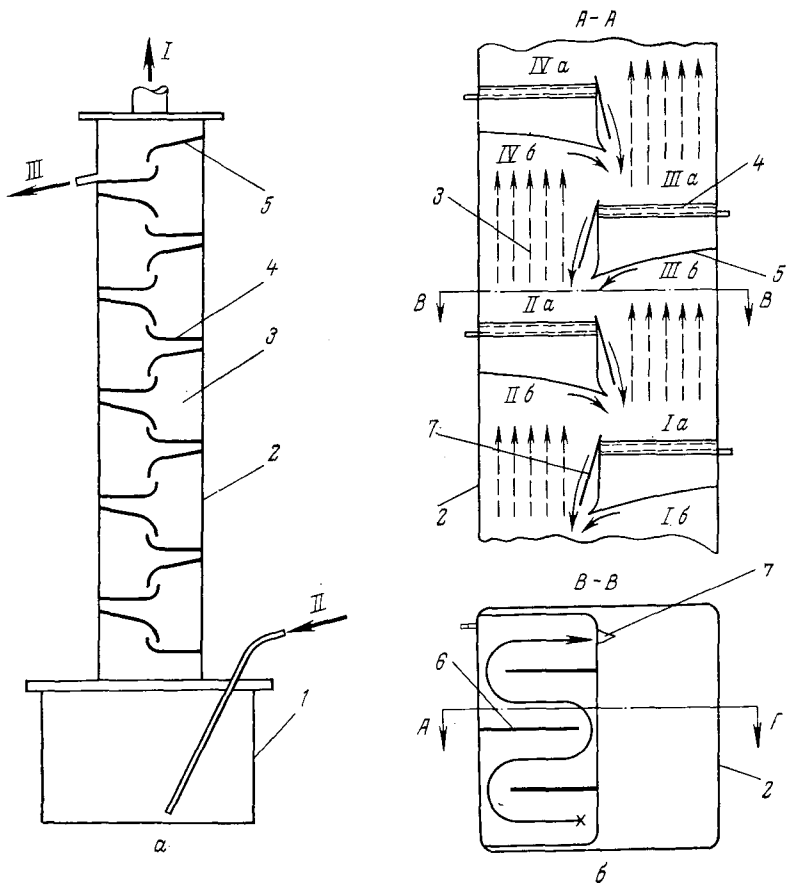


Рис. XII-21. Схема вертикального аппарата многоступенчатой молекулярной дистилляции тарельчатого типа [303]:

а — колонна; *б* — тарелка; *I* — к вакуум-насосу; *II* — сырье; *III* — дистиллят; *I* — куб; *2* — колонна; *3* — ступень дистилляции; *4* — испаритель; *5* — конденсатор; *6* — направляющие перегородки; *7* — лотки для перетока жидкости.

Аппарат может работать при остаточном давлении 10^{-2} — 10^{-4} мм рт. ст. и температурах до 400°C . Скорость дистилляции при разделении олигометилфенилсилоксанов составляет в среднем $100 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; к. п. д. ступени 90—100%. Конструкция аппарата позволяет в достаточно широких пределах изменять число дистилляционных тарелок.

Из аппаратов молекулярной дистилляции заслуживают внимания аппараты пленочного типа, в которых пленка распре-

ляется по поверхности испарения с помощью щеток, лент и т. п. [268, 270, 499, 537].

На рис. XII-22 дана схема пленочного молекулярного дистиллятора с вращающимися щетками [270]. Аппарат состоит из нагреваемого кожуха 1, внутрь которого помещен конденсатор 2. Графитовые щетки 4 расположены в пазах вращающегося ротора 3. При вращении ротора щетки прижимаются к греющей

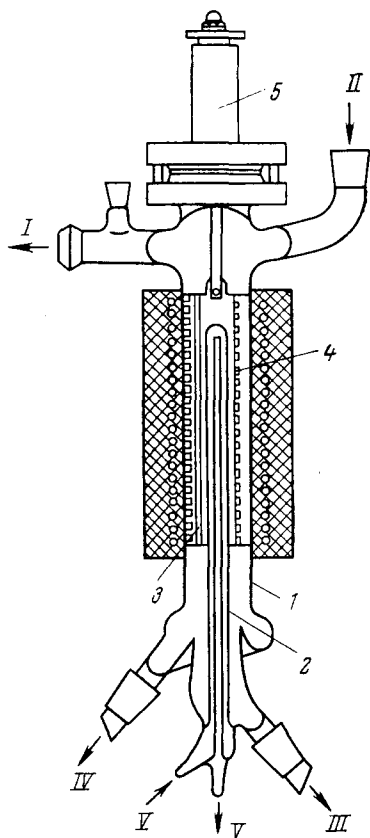


Рис. XII-22. Схема пленочного дистиллятора с вращающимися щетками:

I — к вакуум-наосу; *II* — сырье; *III* — дистиллят; *IV* — кубовый остаток; *V* — хладагент; 1 — испаряющая поверхность; 2 — конденсирующая поверхность; 3 — ротор; 4 — щетки; 5 — привод.

поверхности и равномерно распределяют жидкость по ней в виде тонкой пленки. Разделительная способность аппарата не превышает 1 Т. М. Т.

Некоторые данные, необходимые для расчета аппаратов (зависимости скорости испарения индивидуальных и многокомпонентных смесей олигоорганосилоксанов от температуры, давления остаточных газов и расстояния между поверхностями испарения и конденсации), приведены на рис. XII-23, XII-24, XII-25, XII-26.

Для рабочих остаточных давлений 10^{-2} — 10^{-4} мм рт. ст. скорости испарения олигоорганосилоксанов могут быть рассчитаны по уравнению (II,67).

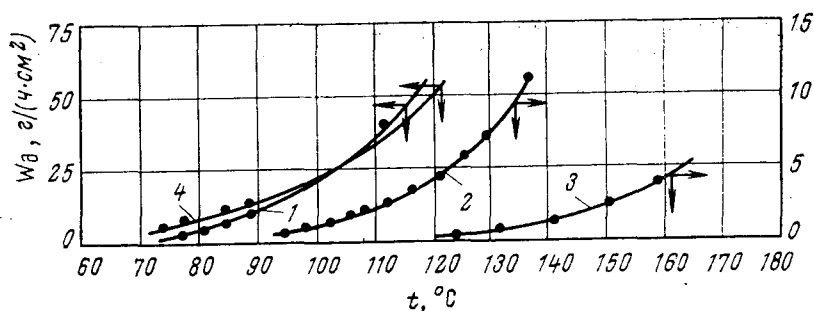


Рис. XII-23. Зависимость действительной скорости испарения W_d индивидуальных α,ω -гексаметилолиго(метилфенил)силоксанов от температуры: 1 — метилфенилтетrasilоксан; 2 — метилфенилпентасилоксан; 3 — метилфенилгексасилоксан; 4 — ди(метилфенил)(диметил)пентасилоксан.

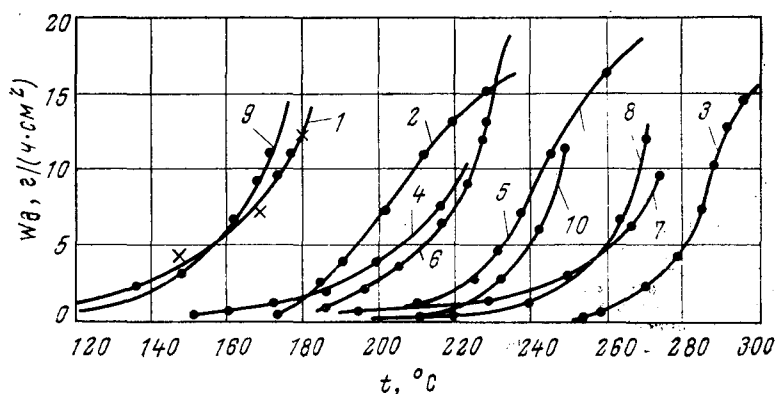


Рис. XII-24. Зависимость действительной скорости испарения многокомпонентных смесей олигоорганосилоксанов W_d от температуры при остаточном давлении $P = 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.:

1 — олигометилфенилсилоксан ($M=624$); 2 — олигодиметилсилоксан ($M=1830$); 3 — олигодиметилметилфенилсилоксан ($M=3000$); 4 — олигодиметилметилизобутилсилоксан ($M=2050$); 5 — олигодиметилметилдихлорфенилсилоксан ($M=2260$); 6 — олигодиметил-γ-трифторпропилсилоксан ($M=1930$); 7 — олигодиметил-γ-трифторпропилсилоксан ($M=2680$); 8 — олигодиметил-γ-трифторпропилсилоксан разветвленной структуры ($M=2800$); 9 — олигодиметилметилтиенилсилоксан ($M=1000$); 10 — олигодиэтилсилоксан ($M=2500$); X — расчетные точки; ● — экспериментальные.

Зависимость коэффициента f от температуры и молекулярного веса приведена на рис. XII-27.

Для расчета эффективности многоступенчатых аппаратов, разделяющих олигоорганосилоксаны, можно пользоваться обычными методами, используемыми при остаточных давлениях 10^{-2} — 10^{-4} мм рт. ст. [76, 137].

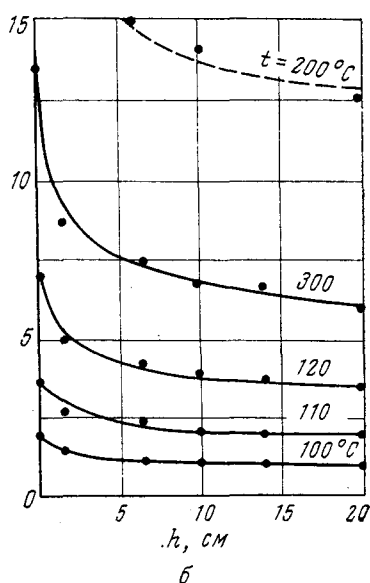
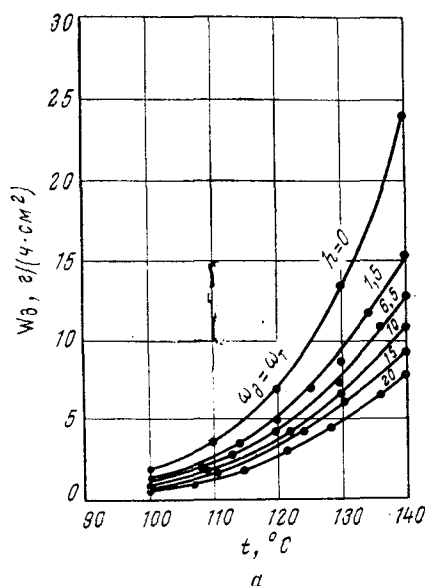
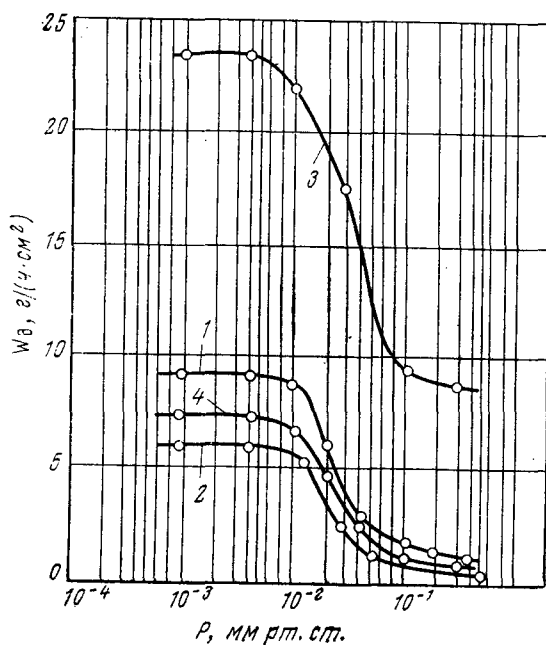


Рис. XII-25. Зависимость действительной скорости испарения 1,9-гексаметил-3,5,7-триметилфенилпентасилоксана от температуры (а) и расстояния между испаряющей и конденсирующей поверхностями (б) при $P = 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (пунктирная кривая относится к 1,5-диметилтетрафенил-3-метилфенилтрисилоксану).

Рис. XII-26. Зависимость скорости испарения от давления остаточных газов в системе:

1 — метилфенилпентасилоксан, $t = 133^\circ\text{C}$, $h = 6,5$ см; 2 — метилфенилпентасилоксан, $t = 133^\circ\text{C}$, $h = 20$ см; 3 — ди-(метилфенил)диметилпентасилоксан, $t = 100^\circ\text{C}$, $h = 6,5$ см; 4 — метилфенилгексасилоксан, $t = 170^\circ\text{C}$, $h = 6,5$ см.



Границы существования различных режимов испарения можно определить по кривым, приведенным на рис. XII-28, XII-29 [75, 76].

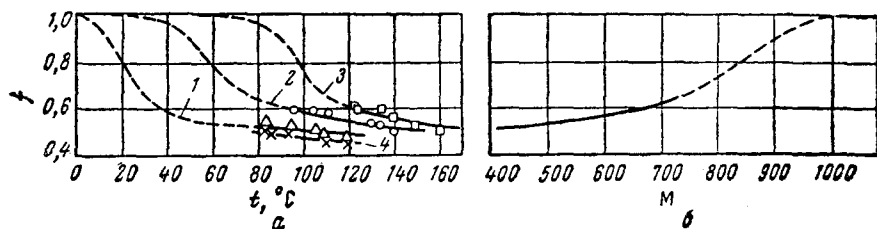


Рис. XII-27. Зависимость коэффициента f от температуры (а) и молекулярного веса (б) при $t = 120^\circ\text{C}$, остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и $h = 6,5$ см:

— — — экспериментальные данные; — — — расчетные величины; 1 — метилфенилтетрасилоксан; 2 — метилфенилпентасилоксан; 3 — метилфенилгексасилоксан; 4 — ди(метилфенил)диметилпентасилоксан.

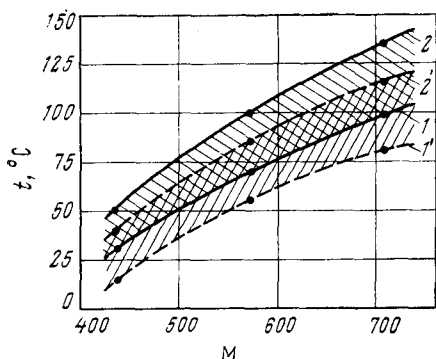


Рис. XII-28. Температурные интервалы различных режимов испарения олигометилфенилсилоксанов:

1, 1' — верхняя граница неравновесных условий; 2, 2' — нижняя граница равновесных условий; заштрихованные области — переходный режим испарения (для 1, 2 — $h = 1,5$ см, для 1', 2' — $h = 6,5$ см).

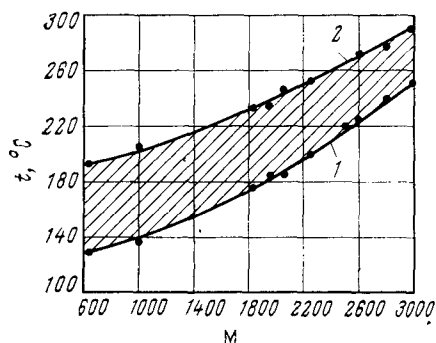
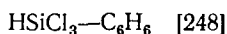


Рис. XII-29. Температурные интервалы молекулярного испарения смесей олигоорганосилоксанов при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.: 1 — начало заметного испарения; 2 — конец отгона низкомолекулярных фракций; заштрихованная область — молекулярное испарение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

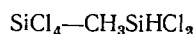
Данные по равновесию жидкость—пар для бинарных смесей
хлорсиланов (мол. доли)



I II

$P = 760$ мм рт. ст.

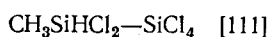
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
31,9	1,000	1,000
34,7	0,895	0,935
41,8	0,640	0,890
47,7	0,500	0,842
56,9	0,300	0,688
60,6	0,230	0,608
68,0	0,135	0,412
76,0	0,040	0,115



I II

$P = 760$ мм рт. ст.

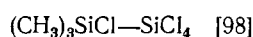
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
40,75	0,9535	0,969
41,75	0,825	0,882
43,15	0,690	0,785
44,95	0,545	0,664
47,15	0,388	0,530
50,55	0,230	0,358
53,05	0,118	0,198



I II

$P = 760$ мм рт. ст.

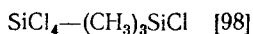
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
41,1	1,000	1,000
42,2	0,895	0,926
44,4	0,690	0,765
46,6	0,495	0,602
48,6	0,400	0,520
50,2	0,295	0,420
52,4	0,200	0,312
53,05	0,145	0,250
54,2	0,100	0,180
55,5	0,060	0,125
56,8	0,000	0,000



I II

$P = 760$ мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
56,9	1,000	1,000
56,0	0,900	0,888
55,4	0,800	0,772
54,9	0,700	0,675
54,6	0,600	0,586
54,5	0,500	0,506
54,7	0,400	0,430
55,2	0,300	0,343
55,8	0,200	0,247
56,7	0,100	0,130
57,7	0,000	0,000

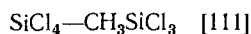


I II

$P = 760 \text{ мм рт. ст.}$

$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
56,5	0,956	0,937
55,8	0,866	0,832
55,0	0,745	0,717
54,8	0,659	0,639
54,7	0,608	0,598
54,7*	0,551	0,548
54,8	0,461	0,472
54,9	0,411	0,430
55,5	0,262	0,295
55,7	0,212	0,248
56,0	0,182	0,218
56,9	0,056	0,072

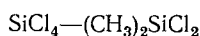
* $t_{\text{кнп}}$ азеотропа.



I II

$P = 760 \text{ мм рт. ст.}$

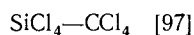
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
56,8	1,000	1,000
57,5	0,900	0,910
58,3	0,800	0,818
59,0	0,700	0,742
59,8	0,600	0,666
60,7	0,500	0,576
61,6	0,400	0,490
62,6	0,300	0,385
63,6	0,200	0,272
64,7	0,100	0,145
65,5	0,040	0,067
65,9	0,000	0,000



I II

$P = 748 \text{ мм рт. ст.}$

$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
56,95	0,8958	0,9192
57,60	0,7515	0,7967
59,65	0,4995	0,5951
63,25	0,2356	0,3613
65,60	0,1318	0,2130



I II

$P = 760 \text{ мм рт. ст.}$

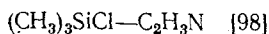
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
57,2	1,000	1,000
58,1	0,925	0,953
60,0	0,783	0,853
61,6	0,670	0,780
63,1	0,606	0,721
64,2	0,540	0,665
67,2	0,367	0,505
68,7	0,276	0,410
71,2	0,193	0,300
72,8	0,122	0,202
74,4	0,066	0,115
76,5	0,000	0,000



I II

$P = 760$ мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
56,9	1,000	1,000
52,3	0,950	0,800
50,4	0,900	0,738
49,4	0,850	0,705
49,1	0,800	0,694
49,1	0,700	0,694
49,1	0,600	0,694
49,1	0,500	0,694
49,1	0,400	0,694
49,1	0,300	0,694
50,2	0,200	0,694
50,9	0,150	0,690
54,2	0,100	0,660
62,0	0,050	0,530
81,5	0,000	0,000



I II

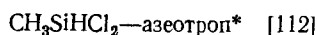
$P = 760$ мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
57,7	1,000	1,000
56,7	0,900	0,885
56,5	0,800	0,798
56,5	0,700	0,747
57,1	0,600	0,711
57,9	0,500	0,685
58,8	0,400	0,657
60,0	0,300	0,623
62,6	0,200	0,566
67,7	0,100	0,458
81,5	0,000	0,000



I II

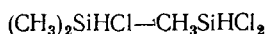
$t, ^\circ\text{C}$	x_I		y_I	
	x_{SiCl_4}	x_{TMXC}	y_{SiCl_4}	y_{TMXC}
54,8	0,541	0,459	0,541	0,459
56,0	0,487	0,413	0,500	0,425
58,0	0,379	0,321	0,411	0,349
60,0	0,270	0,230	0,319	0,271
62,5	0,162	0,138	0,203	0,172
63,8	0,113	0,095	0,146	0,124
65,9	0,000	0,000	0,000	0,000



I II

$t, ^\circ\text{C}$	x_{II}		y_{II}	
	x_{SiCl_4}	x_{TMXC}	y_{SiCl_4}	y_{TMXC}
41,1	0,000	0,000	0,000	0,000
41,9	0,027	0,023	0,016	0,014
43,8	0,135	0,115	0,092	0,078
45,4	0,216	0,184	0,152	0,128
46,8	0,271	0,229	0,211	0,179
49,8	0,379	0,321	0,319	0,271
51,0	0,422	0,358	0,373	0,317
52,9	0,487	0,413	0,459	0,389
54,0	0,514	0,436	0,498	0,422
54,8	0,541	0,459	0,541	0,459

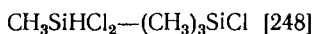
* Состав азеотропа: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ —45,93 мол. % (35,20 масс. %); SiCl_4 —54,07 мол. % (64,80 масс. %).



I II

P = 760 мм рт. ст.

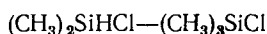
t, °C	x _I	y _I
35,4	0,900	0,918
36,0	0,800	0,833
36,8	0,650	0,700
37,65	0,500	0,555
38,7	0,350	0,405
39,75	0,200	0,240
40,45	0,100	0,122



I II

P = 760 мм рт. ст.

t, °C	x _I	y _I
41,1	1,000	1,000
41,5	0,975	0,987
42,8	0,900	0,940
44,6	0,780	0,860
48,7	0,500	0,680
54,1	0,216	0,400
56,1	0,100	0,200
57,6	0,000	0,000



I II

P = 760 мм рт. ст.

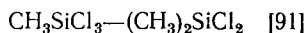
t, °C	x _I	y _I
36,82	0,900	0,959
38,50	0,800	0,913
40,95	0,700	0,852
43,30	0,600	0,780
45,6	0,500	0,696
47,45	0,400	0,598
50,75	0,300	0,475
53,05	0,200	0,325
55,50	0,100	0,168



I II

P = 760 мм рт. ст.

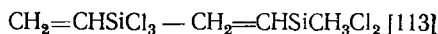
t, °C	x _I	y _I
57,6	1,000	1,000
58,0	0,950	0,990
58,8	0,850	0,885
60,1	0,700	0,745
60,9	0,600	0,660
62,0	0,468	0,533
62,6	0,400	0,428
63,4	0,300	0,355
64,3	0,200	0,245
64,7	0,150	0,188
65,5	0,050	0,060
65,9	0,000	0,000



I II

P = 760 мм рт. ст.

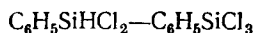
t, °C	x _I	y _I
Нет данных	0,720	0,685
	0,715	0,672
	0,700	0,678
	0,655	0,623
	0,638	0,605
	0,587	0,562
	0,310	0,280
	0,250	0,215



I II

P = 760 мм рт. ст.

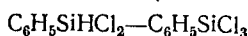
t, °C	x _I	y _I
90,7	1,000	1,000
90,9	0,900	0,903
91,3	0,750	0,762
91,4	0,700	0,718
91,8	0,500	0,522
92,3	0,300	0,320
92,6	0,200	0,215
92,8	0,100	0,115
93,0	0,000	0,000



I II

$P = 760$ мм рт. ст.

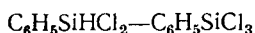
$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1
184,4	0,900	0,932
186,9	0,750	0,822
191,0	0,500	0,604
196,0	0,250	0,349
199,0	0,100	0,153



I II

$P = 100$ мм рт. ст.

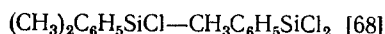
$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1
117,8	0,900	0,934
119,8	0,750	0,828
122,8	0,500	0,610
126,5	0,250	0,359
128,9	0,100	0,160



I II

$P = 40$ мм рт. ст.

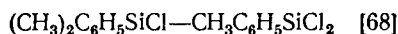
$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1
93,5	0,900	0,936
95,3	0,750	0,832
98,3	0,500	0,627
101,7	0,250	0,365
104,1	0,100	0,165



I II

$P = 755$ мм рт. ст.

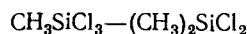
$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1
195,1	0,900	0,919
196,2	0,780	0,816
198,5	0,500	0,555
201,1	0,230	0,272
202,3	0,100	0,122



I II

$P = 50$ мм рт. ст.

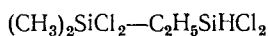
$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1
107,7	0,900	0,922
108,6	0,780	0,825
110,4	0,500	0,570
112,4	0,230	0,282
113,3	0,100	0,127



I II

$P = 760$ мм рт. ст.

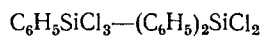
$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1
70,02	0,02	0,0236
69,90	0,04	0,0470
69,80	0,06	0,0702
69,68	0,08	0,0931
69,57	0,10	0,1157
69,04	0,20	0,2261
68,57	0,30	0,3319
68,11	0,40	0,4340
67,71	0,50	0,5330
67,30	0,60	0,6295
66,93	0,70	0,7243
66,61	0,80	0,8172
66,44	0,85	0,8634
66,29	0,90	0,9090
66,23	0,92	0,9273
66,16	0,94	0,9454
66,10	0,96	0,9636
66,04	0,98	0,9818



I II

$P = 758 \text{ мм рт. ст.}$

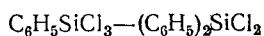
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
70,80	0,831	0,853
71,75	0,664	0,700
72,60	0,496	0,538
73,55	0,329	0,358
74,45	0,166	0,191



I II

$P = 10 \text{ мм рт. ст.}$

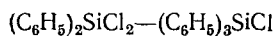
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
79,3	0,75	0,988
88,8	0,50	0,980
105,6	0,25	0,955



I II

$P = 100 \text{ мм рт. ст.}$

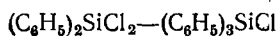
$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
139,2	0,75	0,98
151,5	0,50	0,957
171,4	0,15	0,900



I II

$P = 11 \text{ мм рт. ст.}$

$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
157,0	0,900	0,993
159,5	0,781	0,981
166,0	0,542	0,945
178,7	0,283	0,790
194,0	0,100	0,505



I II

$P = 40 \text{ мм рт. ст.}$

$t, ^\circ\text{C}$	x_I	y_I
193,4	0,900	0,985
196,1	0,781	0,962
203,2	0,542	0,894
216,7	0,283	0,748
232,5	0,100	0,456

ЛИТЕРАТУРА

1. Ага ру но в М. Я. Диссертация. Баку, Азерб. гос. ун-т, 1969.
2. Ала ш ке в и ч М. Л. и др. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 2. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 21.
3. А лек с ан д ро в И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. М., «Химия», 1965. 308 с.
4. Ан д ри а но в К. А. Кремнийорганические соединения. М., Госхимиздат, 1955, 520 с.
5. Ан д ри а но в К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М. «Наука», 1968, 699 с.
6. Ан д ри а но в К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., изд-во АН СССР, 1962, 415 с.
7. Ан д ри а но в К. А., Вол ко ва Л. М. Изв. АН СССР. ОХН, 1962, № 2, с. 264.
8. Ан д ри а но в К. А., Вол ко ва Л. М., Та р та ко в ская Л. М. Изв. АН СССР. ОХН, 1963, № 2, с. 294.
9. Ан д ри а но в К. А., Го лу б ц о в С. А., Пе тр я ко ва А. А. Хим. пром., 1958, № 6, с. 342.
10. Ан д ри а но в К. А. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд-во НИИТЭхим, 1966, с. 14.
11. Ан д ри а но в К. А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 10, с. 1877.
12. Ан д ри а но в К. А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 12, с. 2667.
13. Ан д ри а но в К. А., За в и н Б. Г., Пе р ц о ва Н. В. В кн.: Труды совещания. Вып. IV. М. изд. НИИТЭхим, 1966, с. 60.
14. Ан д ри а но в К. А. и др. ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 2, с. 491.
15. Ан д ри а но в К. А., Ко то в В. М. ДАН СССР, 1966, т. 167, № 4, с. 811.
16. Ан д ри а но в К. А., Кра со вская Т. А. Хим. пром., 1956, № 8, с. 14.
17. Ан д ри а но в К. А., Со бо лев ский М. В. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М., Оборонгиз, 1949, 325 с.

18. Андрианов К. А., Соколов Н. Н. Хим. пром., 1955, № 6, с. 329.
19. Андрианов К. А. и др. Труды Всесоюз. электротехн. ин-та, 1958, вып. 62, с. 5.
20. Андрианов К. А., Якушкина С. Е. Изв. АН СССР. ОХН, 1960, № 3, с. 457.
21. Андрианов К. А., Якушкина С. Е. Высокомол. соедин., 1962, т. 4, № 8, с. 1193.
22. Андрианов К. А., Якушкина С. Е. Изв. АН СССР. Сер хим., 1966, № 11, с. 1943.
23. Андрианов К. А., Якушкина С. Е., Гуниава Л. Н. Химия гетероциклич. соедин., 1966, № 6, с. 944.
24. Аникин А. Г. и др. Пласт. массы, 1962, № 12, с. 13.
25. Аникин А. Г., Дугачева Г. М. Определение чистоты органических веществ. М., изд-во МГУ, 1963, 148 с.
26. Багатуров С. А., Теория и расчет перегонки и ректификации. М., Гостоптехиздат, 1961. 435 с.
27. Бадылкес И. С. Рабочие свойства и процессы холодильных машин. М., Госторгиздат, 1962. 290 с.
28. Бажант В., Хваловски В., Ротоуски И. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960, 710 с.
29. Баламутова Э. А., Шахпаронов М. И. и др. ЖФХ, 1960, т. 34, вып. 9, с. 1916.
30. Баламутова Э. А., Шахпаронов М. И. и др. ЖФХ, 1960, т. 34, вып. 10, с. 2156.
31. Белый А. П. Прямой синтез метил-, этил- и фенилхлорсиланов. М., изд. ЦБТИ, 1959, 157 с.
32. Белый А. П., Пахомов В. И. В кн.: Производство и применение кремнийорганических соединений. Сборник 1. М., Изд. Москов. Дома науч.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, с. 31.
33. Борисов С. Н., Курлова Т. В., Сидорович Е. А. В кн.: Международный симпозиум по кремнийорганической химии. Прага, изд-во Чехослов. АН, 1965, с. 158.
34. Боярчук П. Г. Хим. и технол. топлив и масел, 1968, № 11, с. 43.
35. Бушмакин И. Н. ЖОХ, 1951, т. 21, вып. 6, с. 1197.
36. Воинов Б. Азерб. нефт. хоз., 1936, № 7, с. 76.
37. Гаджиев С. Н., Агарунов М. Я. ЖФХ, 1965, т. 39, вып. 1, с. 239.
38. Галашина М. Л. и др. В кн.: Тезисы докладов на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М., изд. НИИТЭхим, 1968, с. 92.
39. Гельперин Н. И. Дистилляция и ректификация. М., Госхимиздат, 1947, 311 с.
40. Гельперин Н. И., Вильшау К. В. ЖПХ, 1955, т. 28, № 3, с. 254.
41. Герцовский В. А. Диссертация. М., ГИАП, 1969.
42. Головачевский Ю. А. Оросители и форсунки скрубберов химической промышленности. М., «Машиностроение», 1967. 196 с.

43. Голубцов С. А. Докт. дисс. М., Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, 1963.
44. Голубцов С. А., Андрианов К. А., Тишина Н. Н. ДАН СССР, 1960, т. 131, № 1, с. 91.
45. Голубцов С. А., Мальнова Г. Н. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 1. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 68.
46. Голубцов С. А. и др. Пласт. массы, 1962, № 10, с. 21.
47. Голубцов С. А., Попелева Г. С., Зинде Г. Н. Пласт. массы, 1968, № 3, с. 35.
48. Голубцов С. А. и др. ЖПХ, 1964, т. 37, № 7, с. 1634.
49. Горбунов А. И., Белый А. П., Голубцов С. А. Прямой синтез алкил-(арил)-хлорсиланов и гидрохлорсиланов. Кинетика и механизм. М., изд. НИИТЭхим, 1969, 151 с.
50. Горбунов А. И. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 93.
51. Горнец Л. В., Лизгунова Г. З. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 2. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 28.
52. Гриневич К. П. В кн.: Производство и применение кремнийорганических соединений. Сборник I. М., изд. Москов. Дома науч.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, с. 88.
53. Гумбатов Д. О., Кострюков В. Н. ЖФХ, 1965, т. 39, вып. 1, с. 116.
54. Гумбатов Д. О., Кострюков В. Н., Шаулов Ю. Х. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1965, № 1, с. 53.
55. Гумбатов Д. О., Кострюков В. Н., Шаулов Ю. Х. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1965, № 6, с. 89.
56. Джафаров И. О. Диссертация. Баку, Ин-т физики АН АзССР, 1969.
57. Дильман В. В. и др. Хим. пром., 1956, № 3, с. 28.
58. Дицент В. Е. и др. В кн.: Тезисы докладов на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М., изд. НИИТЭхим, 1968, с. 99.
59. Дицент В. Е. и др. ЖФХ, 1971, т. 45, вып. 6, с. 1600.
60. Дицент В. Е. и др. ЖФХ, 1972, т. 46, вып. 2, с. 533.
61. Долгая М. Е. и др. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 1. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 99.
62. Долгов Б. Н. Химия кремнийорганических соединений. М., Госхимтехиздат, 1933.
63. Долгов Б. Н., Панина О. К. ЖОХ, 1948, т. 18, вып. 7, с. 1293.
64. Долинжн Н. П. Установки для нагрева химической аппаратуры высокотемпературными органическими теплоносителями. М., Машгиз, 1963, 292 с.
65. Дугачева Г. М., Аникин А. Г. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 21.
66. Евреинов В. Н., Гидравлика. М. — Л., Речиздат, 1947. 739 с.
67. Ермакова А., Морозов Н. Г. ЖПХ, 1964, т. 37. № 4, с. 922.

68. Ефремов А. А., Зельвенский Я. Д. Хим. пром., 1964, № 3, с. 201.
69. Жаворонков Н. М. Хим. пром., 1949, № 10, с. 298.
70. Жаворонков Н. М., Аэров М. Э., Умник Н. Н. Хим. пром., 1948, № 10, с. 294.
71. Жаворонков Н. М., Малюсов В. А. Науч. докл. высш. школы. Хим. и хим. технол., 1958, № 2, с. 185.
72. Жаворонков Н. М. и др. В кн.: Методы и процессы химической технологии. Сборник 1. М., изд-во АН СССР, 1955, с. 46.
73. Жаворонков Н. М., Малюсов В. А. Хим. пром., 1950, № 11, с. 29.
74. Жаворонков Н. М., Рамм В. М., Гильденблат И. А. Хим. маш., 1960, № 1, с. 21.
75. Жаркова Н. М. Диссертация. МХП СССР, 1967.
76. Жаркова Н. М., Клейновская М. А., Молоканов Ю. К. Хим. и технол. топлив и масел, 1969, № 4, с. 17.
77. Железняк Х. С., Левин А. И. Труды ВНИИ Нефтехим. процессов, 1960, вып. 1, с. 147.
78. Зыков Д. Д. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 1, с. 100.
79. Каган Е. Т. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. IV. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 22.
80. Каган Е. Т. и др. Химия гетероциклич. соед., 1967, № 5, с. 819.
81. Каминский В. А. Зав. лаб., 1962, т. 28, № 11, с. 1382.
82. Карлин А. В., Борисов С. Н. В кн.: Производство и применение кремнийорганических соединений. Сборник 2. М., изд. Москов. Дома науч.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, с. 40.
83. Карлин А. В., Митрофанов Л. А. Хим. пром., 1963, № 3, с. 166.
84. Касаткин А. Г., Дытнерский Ю. И., Умаров С. У. Хим. пром., 1958, № 3, с. 166.
85. Касаткин А. Г., Плановский А. Н., Чехов О. С. Расчет тарельчатых ректификационных аппаратов. М., Стандартгиз, 1961. 80 с.
86. Катальников С. Г., Андреев Б. М. Атомная энергия, 1961, вып. 3, с. 240.
87. Кафаров В. В. Хим. пром., 1953, № 5, с. 143.
88. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М., «Высшая школа», 1962. 655 с.
89. Клебанский А. Л. и др. ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 4, с. 914.
90. Клейновская М. А., Андрианов К. А., Голубцов С. А. Пласт. массы, 1959, № 2, с. 41.
91. Клейновская М. А., Голубцов С. А. «Труды НИИ пластмасс», 1958, с. 110.
92. Клейновская М. А. и др. В кн.: Тезисы докладов на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М., изд. НИИТЭхим, 1968, с. 10.
93. Клейновская М. А., Соболевский М. В., Жаркова Н. М. Пласт. массы, 1962, № 7, с. 27.

94. Клейновская М. А. и др. Пласт. массы, 1962, № 9, с. 19.
95. Клейновская М. А. и др. Пласт. массы, 1962, № 5, с. 19.
96. Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. М., Госхимиздат, 1961, 315 с.
97. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М., «Наука», 1966. 640 с.
98. Кораблина Т. П., Баринова М. В. и др. Пласт. массы, 1963, № 12, с. 18.
99. Кораблина Т. П., Молоканов Ю. К. Хим. и технол. топлив и масел, 1969, № 2, с. 45.
100. Кораблина Т. П., Молоканов Ю. К., Баринова М. В. Труды 2-го Всесоюзного совещания по тепло- и массообмену. Минск, «Наука и техника», 1965.
101. Кораблина Т. П. и др. Тепло- и массоперенос. Т. 4. Минск, «Наука и техника», 1966.
102. Кораблина Т. П., Молоканов Ю. К., Баринова М. В. Пласт. массы, 1966, № 4, с. 22.
103. Кораблина Т. П., Молоканов Ю. К., Баринова М. В. В кн.: Тезисы докладов на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М., изд. НИИТЭхим, 1968, с. 11.
104. Кораблина Т. П. и др. Пласт. массы, 1964, № 4, с. 54.
105. Кораблина Т. П. и др. Хим. пром., 1970, № 6, с. 455.
106. Королева А. Я., Андрианов К. А. и др. ДАН СССР, 1953, т. 89, № 1, с. 65.
107. Королева Т. В. и др. Пласт. массы, 1966, № 11, с. 20.
108. Королева Т. В. и др. Пласт. массы, 1967, № 1, с. 22.
109. Королева Т. В. и др. Пласт. массы, 1967, № 2, с. 41.
110. Королева Т. В. и др. В кн.: Тезисы докладов на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М., изд. НИИТЭхим, 1968, с. 75.
111. Корчемская К. М. и др. ЖПХ, 1960, т. 33, № 12, с. 2703.
112. Корчемская К. М. и др. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1961, т. 4, № 4, с. 584.
113. Корчемская К. М. и др. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1962, т. 5, № 1, с. 65.
114. Кострюков В. Н., Мосин А. Н. ЖФХ, 1968, т. 42, вып. 7, с. 1836.
115. Кострюков В. Н., Саморуков О. П. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 90.
116. Красовская Т. А. Диссертация. МХП СССР, 1955.
117. Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации. М., Издатель-лит, 1960. 631 с.
118. Крешков А. П. Кремнийорганические соединения в технике. М., Госстройиздат, 1956. 289 с.
119. Кузнецова А. Г. Пласт. массы, 1966, № 2, с. 15.
120. Кузнецова А. Г., Иванов В. И. Пласт. массы, 1966, № 9, с. 22.

121. Кузнецова А. Г., Иванов В. И. В кн.: Труды совещания. Вып. III. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 69.
122. Кузнецова А. Г., Иванов В. И. В кн.: Труды совещания. Вып. IV. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 90.
123. Кузнецова А. Г., Иванов В. И., Голубцов С. А. В кн.: Труды совещания. Вып. IV. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 82.
124. Кутателадзе С. С., Стырикович М. А.' Гидравлика газожидкостных систем. М., Госэнергоиздат, 1958. 232 с.
125. Кэ й Д., Лэ би Т. Справочник физика-экспериментатора. М., Издательство, 1949. 299 с.
126. Лapidус И. Н., Несельсон Л. А. ЖФХ, 1966, т. 40, вып. 5, с. 637.
127. Лapidус И. Н. и др. Изв. вузов. Цвет. мет., 1966, № 2, с. 92.
128. Левин А. И. Нефт. хоз., 1949, № 10, с. 40.
129. Лельчук С. Л., Тубьянская В. С. Физико-химические свойства некоторых кремнийорганических соединений. М., Госхимиздат, 1961. 67 с.
130. Лобусевич Н. П. Диссертация. МХП СССР, 1964.
131. Лобусевич Н. П. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 27.
132. Лобусевич Н. П. и др. ЖПХ, 1965, т. 38, № 8, с. 1884, 1887.
133. Лобусевич Н. П., Трофимова И. В., Андрианов К. А., Голубцов С. А., ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 2882, 2886.
134. Лотхов В. А. Диссертация. Ин-т общей и неорг. хим. АН СССР, 1969.
135. Макеева Е. Д., Кумлева Л. А., Абакумова Г. С. В кн.: Производство и применение кремнийорганических соединений. Сборник I. М., изд. Моск. Дома науч.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, с. 112.
136. Малафеев Н. А. и др. Хим. и нефт. маш., 1965, № 7, с. 4.
137. Малюсов В. А. Докт. дисс. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
138. Малюсов В. А., Малафеев Н. А., Жаворонков Н. М. Хим. маш., 1959, № 4, с. 4.
139. Малюсов В. А., Малафеев Н. А., Жаворонков Н. М. Хим. пром., 1960, № 2, с. 153.
140. Мальнова Г. Н. Диссертация. МХП СССР, 1959.
141. Мальнова Г. Н., Михеев Е. Н. и др. ДАН СССР, 1957, т. 117, № 4, с. 623.
142. Мангаллин Э. Г. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 37.
143. Мартинсон Е. Н., Алашкевич М. Л. и др. Приборы и техника эксперимента, 1956, № 2, с. 133.
144. Марченко А. Н. Химич. нефт. и целл.-бум. маш., 1966, № 9, с. 12.
145. Марченко А. Н. Диссертация. Харьк. политехн. ин-т. им. В. И. Ленина, 1968.
146. Марченко А. Н., Соляник О. Н. Массообменные процессы хим. технол., 1967, № 2, с. 156.

147. Милс Р. Н., Льюис Ф. М. Силиконы. М., «Химия», 1964. 256 с.
148. Мионов В. Ф., Никишин Г. И. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 3. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 72.
149. Михеев Е. П., Асоскова Е. М. Пласт. массы, 1961, № 3, с. 26.
150. Михеев Е. П., Мальнова Г. Н. и др. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 1. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 85.
151. Михеев Е. П., Чарская Б. А. Пласт. массы, 1966, № 8, с. 32.
152. Моисеев А. Ф., Вишневский Л. Д. Кремнийорганические полимеры и их применение. М., Учпедгиз, 1960. 201 с.
153. Молоканов Ю. К. Хим. пром., 1960, № 1, с. 69.
154. Молоканов Ю. К. Хим. и технол. топлив и масел, 1962, № 9, с. 42.
155. Молоканов Ю. К. Хим. пром., 1962, № 4, с. 291.
156. Молоканов Ю. К. Ферментная и спиртовая пром., 1964, № 1, с. 16.
157. Молоканов Ю. К. В кн.: Производство и применение кремнийорганических соединений. Сборник 1. М., изд. Москов. Дома науч.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, с. 60.
158. Молоканов Ю. К. Хим. и технол. топлив и масел, 1964, № 7, с. 50.
159. Молоканов Ю. К. Хим. пром., 1964, № 10, с. 728.
160. Молоканов Ю. К. Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 4, с. 615.
161. Молоканов Ю. К., Агушевич И. З. Хим. и технол. топлив и масел, 1964, № 3, с. 49.
162. Молоканов Ю. К., Александров И. А., Скобло А. И. Хим. и технол. топлив и масел, 1961, № 5, с. 34.
163. Молоканов Ю. К. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1970, № 6, с. 37.
164. Молоканов Ю. К. и др. Тепло- и массоперенос. Т. 4. Минск, «Наука и техника», 1968.
165. Молоканов Ю. К. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1968, № 6, с. 34.
166. Молоканов Ю. К., Скобло А. И. Изв. вузов. Нефть и газ, 1959, № 1, с. 8.
167. Молоканов Ю. К., Скобло А. И. Изв. вузов. Нефть и газ, 1960, № 7, с. 77.
168. Молоканов Ю. К., Скобло А. И. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1961, № 4, с. 672.
169. Молоканов Ю. К., Чаплыгина Е. К. Пласт. массы, 1965, № 5, с. 32.
170. Морозов Н. Г. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 49.
171. Морозова Л. П. и др. Изв. АН СССР. ОХН, 1962, № 6, с. 1005.
172. Моцарев Г. В., Розенберг В. Р. ЖОХ, 1961, т. 31, вып. 6, с. 2004.

173. Молоканов Ю. К., Жаркова Н. М., Клейновская М. А. Хим. и технол. топлив и масел, 1971, № 9, с. 19.
174. Наметкин Н. С. и др. ДАН СССР, 1952, т. 83, № 5, с. 705; 1956, т. 87, № 2, с. 233.
175. Нечаев Ю. Г. Диссертация. Краснодар, Политехн. ин-т, 1969.
176. Николаева В. Г. Нефт. хоз., 1946, т. 24, № 12, с. 33.
177. Ниссельсон А. А. и др. ЖНХ, 1967, т. 12, вып. 6, с. 423.
178. Олевский В. М., Ручинский В. Р. Хим. пром., 1961, № 1, с. 57.
179. Опарина Е. М., Тубянская Г. С., Ермилов А. С. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 2. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 50.
180. Паламарчук Н. А. и др. Газовая хроматография. Вып. 10. М., изд. НИИТЭхим, 1969, с. 86.
181. Перри. Справочник инженера-химика. Л., «Химия», 1969, 730.
182. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А. и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 8, с. 954.
183. Петров А. Д. и др. Синтез кремнийорганических мономеров. М., изд-во АН СССР, 1961. 575 с.
184. Петров А. Д. и др. ДАН СССР, 1960, т. 132, № 5, с. 1099.
185. Петров А. Д. и др. ДАН СССР, 1961, т. 137, № 4, с. 876.
186. Плановский А. Н., Касаткин А. Г. Хим. пром., 1953, № 9, с. 336.
187. Плановский А. Н., Кафаров В. В. Хим. пром., 1945, № 3, с. 16, 1946, № 4, с. 13.
188. Платонов В. М., Берго Б. Г. Разделение многокомпонентных смесей. М., «Химия», 1965. 368 с.
189. Пономарева Т. И., Красовская Т. А., Соболевский М. В. Пласт. массы, 1963, № 7, с. 22.
190. Пономарева Т. И., Красовская Т. А., Соболевский М. В. Пласт. массы, 1964, № 6, с. 21.
191. Пономарева Т. И., Красовская Т. А., Соболевский М. В. Пласт. массы, 1966, № 5, с. 18.
192. Попов В. В. Пласт. массы, 1960, № 8, с. 25.
193. Попов В. В., Кораблина Т. П., Сахиев А. С. Пласт. массы, 1961, № 6, с. 25.
194. Попов В. В., Сахиев А. С., Кораблина Т. П. Пласт. массы, 1961, № 4, с. 18.
195. Попова Ю. М. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд. ВНИИТЭхим, 1966, с. 30.
196. Растянников Е. Г. Диссертация. МХП СССР, 1969.
197. Простов В. Н. Диссертация. МЭИ, 1968.
198. Пфанн В. Д. Зонная плавка. М., Metallurgizdat, 1960, 272 с.
199. Рабинович Г. Г. Расчет нефтеперегонной аппаратуры. М., Гостоптехиздат, 1941. 720 с.
200. Рамм В. М. Абсорбция газов. М., «Химия», 1966. 766 с.
201. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М., Гостоптехиздат, 1964, 334 с.

202. Родзевич Н. Е. и др. В кн.: Тезисы доклада на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М., изд. НИИТЭхим, 1968 с. 81.
203. Родзевич Н. Е. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. III. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 153.
204. Романов В. М., Голубцов С. А. Хим. пром., 1954, № 4, с. 217.
205. Сарисвили И. Г. и др. ЖПХ, 1967, т. 40, № 9, с. 2062.
206. Сверчинский Б. С. Расчет ректификации многокомпонентных смесей на ЭЦВМ. М., изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1968. 86 с.
207. Сверчинский Б. С., Попов В. В. ЖПХ, 1966, т. 39, № 7, с. 1524.
208. Сивцова Э. В. Диссертация, ВНИИСК, 1967.
209. Сивцова Э. В., Коган В. Б., Огородников С. К. ЖПХ, 1965, т. 38, № 11, с. 2609.
210. Сивцова Э. В., Коган В. Б., Огородников С. К. ЖПХ, 1968, т. 41, № 2, с. 461.
211. Скобло А. И., Трегубова И. А., Егоров Н. Н. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М., Гостоптехиздат, 1962. 652 с.
212. Сметанкина Н. П., Карбовская Л. Е. ЖОХ, 1967, т. 37, вып. 1, с. 271.
213. Смирнова М. М., Фрайман Р. С., Ростунов В. Ф. В кн. Труды совещания. Вып. II. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 33.
214. Соболевская Л. В., Красовская Т. А., Соболевский М. В. Пласт. массы, 1963, № 8, с. 22.
215. Соболевский М. В., Андрианов К. А. Пласт. массы, 1959, № 1, с. 54.
216. Соболевский М. В. и др. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 1. Л., изд. ЦБТИ, 1958, с. 106.
217. Соболевский М. В. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. IV. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 3.
218. Соболевский М. В., Клейновская М. А., Жаркова Н. М. Пласт. массы, 1962, № 7, с. 27.
219. Соболевский М. В. и др. Пласт. массы, 1962, № 9, с. 19.
220. Соболевский М. В. и др. Пласт. массы, 1967, № 7, с. 38.
221. Соболевский М. В., Клейновская М. А. и др. Пласт. массы, 1967, № 9, с. 37.
222. Соболевский М. В., Назарова Д. В. Пласт. массы, 1964, № 5, с. 19.
223. Соболевский М. В. и др. Пласт. массы, 1962, № 3, с. 13.
224. Соболевский М. В. и др. Пласт. массы, 1962, № 10, с. 17.
225. Соколов Н. Н. ЖФХ, 1956, т. 30, вып. 12, с. 2734.
226. Соколов Н. Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М., Госэнергоиздат, 1959, 200 с.
227. Степанов Н. Г. Диссертация. МОПИ им. Н. К. Крупской, 1967.
228. Стелл Р. Д. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., Издательство, 1949. 71 с.

229. Топчиев А. В., Лезнов Н. С., Наметкин Н. С. Усп. хим., 1951, т. 20, вып. 6, с. 714.
230. Турецкая Р. А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1493.
231. Турецкая Р. А. и др. В кн.: Труды совещания. Вып. II. М., изд. НИИТЭхим, 1966, с. 58.
232. Уклонский Д. А., Антонов Р. П. В кн.: Производство и применение кремнийорганических соединений. Сборник 1. М., изд. Москов. Дома науч.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1964, с. 94.
233. Умник Н. Н. Диссертация, НИФТИ им. Л. Я. Карпова, 1963.
234. Фальковский В. Б. ЖФХ, 1953, т. 27, вып. 5, с. 768.
235. Филиппов Г. Г., Шевырева Л. И., Трофимова Г. К. Хим. и технол. топлив и масел, 1968, № 12, с. 31.
236. Фрайман Р. С., Трушанов В. Н. В кн.: Процессы и аппараты химической технологии. Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1967, с. 181.
237. Хамди А. М. Диссертация. МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1963.
238. Херингтон Е. Зонная плавка органических веществ. М., «Мир», 1965. 260 с.
239. Хорсли А. Таблицы азеотропных смесей. М., Издательлит, 1951. 291 с.
240. Хохлаков П. А. Кремнийорганические соединения (силиконы). М., Гостоптехиздат, 1947, 47 с.
241. Цветков В. Н., Чандер Р. К. Высокомол. соедин., 1959, т. 1, № 4, с. 607.
242. Чаплыгина Е. К., Молоканов Ю. К. Пласт. массы, 1966, № 5, с. 35.
243. Чарская Б. А. и др. В кн.: Тезисы доклада на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М., изд. НИИТЭхим, 1968, с. 24.
244. Чернышев Е. А. и др. ДАН СССР, 1959, т. 127, № 4, с. 808.
245. Чернышев Е. А., Петров А. Д. Изв. АН СССР. ОХН, 1956, № 5, с. 630.
246. Чесалова В. С., Правенько К. В. Хим. пром. за рубежом. Вып. 12 (84). М., изд. НИИТЭхим, 1969.
247. Чечеткин А. В. Высокотемпературные теплоносители. М., Госэнергоиздат, 1962. 620 л.
248. Шахпаронов М. И. и др. ЖПХ, 1960, т. 33, № 12, с. 2699.
249. Шмеркович В. М., Головкин А. К. Хим. и технол. топлив и масел, 1968, № 3, с. 38.
250. Южелевский Ю. А. и др. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 10, с. 2372.
251. Якубович А. Я., Моцарев Г. В. ЖОХ, 1953, т. 23, вып. 6, с. 1059.
252. Гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (проспект). М., Госхимиздат, 1962.
253. Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР. Каталог-справочник. М., «Химия», 1970. 75 с.
254. Колонные аппараты. Каталог-справочник. М., изд. ЦИНТИхимнефтемаш, 1966. 98 с.

255. Краткий справочник химика. М., Госхимиздат, 1963. 620 с.
256. Материалы семинара по вакуумной ректификации. М., изд. ГИАП, 1966, 197 с.
257. Международная выставка «Химия — 70». Советские экспонаты. М., Внешторгиздат, 1970. 258 с.
258. Новые силиконовые полимеры. М., изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967. 7 с.
259. Перегонка. Под ред. А. Вайсбергера. М., Издательский центр, 1954. 572 с.
260. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М., «Химия», 1970. 270 с.
261. Полиметилсилоксановые жидкости (проспект). М., «Химия», 1967.
262. Полиорганосилоксановые жидкости для вакуумных насосов. М., «Химия», 1967.
263. Полиметилфенилсилоксановые жидкости (проспект). М., «Химия», 1970.
264. Полиорганосилоксановые жидкости (проспект). М., Госхимиздат, 1962.
265. Полихлор(фтор)органосилоксановые жидкости (проспект). М., «Химия», 1967.
266. Полнэтилсилоксановые жидкости (проспект). М., «Химия», 1967.
267. Новые пути развития в области аппаратного оформления ректификационных колонн. Харьков, изд. УкрНИИхиммаш, 1966.
268. Проспект фирмы «Лейбольд», Кельн — Байенталь.
269. Проспект фирмы «Лува».
270. Проспект фирмы «Карл Кацлер» (ФРГ).
271. Силиконовые герметики и компаунды, вулканизирующиеся при комнатной температуре (проспект). Казань, 1967.
272. Сопоставительные обзоры по отдельным производствам химической промышленности. Вып. 14, 15. М., изд. НИИТЭхим, 1970.
273. Справочник химика. Под ред. Никольского. Л., «Химия», 1963. 721 с.
274. Справочные материалы. Т. V, ЦКБХмаш, 1959, разд. III. 112 с.
275. Термические свойства кремнийорганических соединений. Справочник. М., изд. НИИТЭхим, 1972. 157 с.
276. Типовые колонные аппараты. Каталог. М. изд. НИИхиммаш, 1957. 87 с.
277. Трубчатые электронагреватели. М., Информстандартэлектро, ВНИИЭМ, 1968. 72 с.
278. Русск. пат. 25233 (1913).
279. Авт. свид. СССР 116609 (1958); Бюлл. изобр., 1958, № 12.
280. Авт. свид. СССР 124436 (1959); Бюлл. изобр., 1959, № 23.
281. Авт. свид. СССР 130514 (1960); Бюлл. изобр., 1960, № 15.
282. Авт. свид. СССР 141153 (1960); Бюлл. изобр., 1961, № 18.
283. Авт. свид. СССР 216267 (1966); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1968, № 14.
284. Авт. свид. СССР 142368 (1961); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1966, № 6.
285. Авт. свид. СССР 159517 (1962); Бюлл. изобр., 1964, № 1.
286. Авт. свид. СССР 159521 (1963); Бюлл. изобр., 1964, № 1.
287. Авт. свид. СССР 160502 (1963); Бюлл. изобр., 1964, № 4.
288. Авт. свид. СССР 163613 (1963); Бюлл. изобр., 1964, № 13.
289. Авт. свид. СССР 165453 (1963); Бюлл. изобр., 1964, № 19.

290. Авт. свид. СССР 165455 (1963); Бюлл. изобр., 1964, № 19.
291. Авт. свид. СССР 176419 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 22.
292. Авт. свид. СССР 179771 (1962); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1966, № 6.
293. Авт. свид. СССР 181038 (1965); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1966, № 9.
294. Авт. свид. СССР 181105 (1965); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1966, № 9.
295. Авт. свид. СССР 184855 (1964); Изобр. пром. обр. тов. знаки, 1966, № 16.
296. Авт. свид. СССР 188974 (1965); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1966, № 23.
297. Авт. свид. СССР 194820 (1966); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1967, № 9.
298. Авт. свид. СССР 197589 (1966); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1967, № 13.
299. Авт. свид. СССР 201405 (1964); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1967, № 18.
300. Авт. свид. СССР 210157 (1965); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1968, № 6.
301. Авт. свид. СССР 210158 (1966); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1968, № 6.
302. Авт. свид. СССР 218183 (1960); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1968, № 17.
303. Авт. свид. СССР 223757 (1966); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1968, № 25.
304. Авт. свид. СССР 141156 (1961); Бюлл. изобр., 1961, № 18.
305. Авт. свид. СССР 239335 (1967); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1969, № 11.
306. Авт. свид. СССР 249387 (1967); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1970, № 25.
307. Авт. свид. СССР 265884 (1967); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1970, № 11.
308. Авт. свид. СССР 287940 (1967); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1970, № 36.
309. Авт. свид. СССР 316458 (1969); Изобр., пром. обр., тов. знаки, 1971, № 30.
310. Англ. пат. 583878 (1947).
311. Англ. пат. 586187 (1948).
312. Англ. пат. 586188 (1948).
313. Англ. пат. 591857 (1947).
314. Англ. пат. 612646 (1948).
315. Англ. пат. 630724 (1949).
316. Англ. пат. 646466 (1950).
317. Англ. пат. 646481 (1950).
318. Англ. пат. 663691 (1951).
319. Англ. пат. 670476 (1952).
320. Англ. пат. 712059 (1952).
321. Англ. пат. 852298 (1961).
322. Англ. пат. 860689 (1961).
323. Англ. пат. 869962 (1958).

324. Пат. США 2218240 (1943).
325. Пат. США 2240752 (1943).
326. Пат. США 2380995 (1944).
327. Пат. США 2389802—2389807 (1945).
328. Пат. США 2388575 (1945).
329. Пат. США 2441098 (1948).
330. Пат. США 2449815 (1948).
331. Пат. США 2485366 (1949).
332. Пат. США 2495362 (1949).
333. Пат. США 2495363 (1949).
334. Пат. США 2499561 (1950).
335. Пат. США 2507316 (1950).
336. Пат. США 2511820 (1950).
337. Пат. США 2519926 (1950).
338. Пат. США 2563557 (1951).
339. Пат. США 2574265 (1951).
340. Пат. США 2579341 (1951).
341. Пат. США 2594946 (1952).
342. Пат. США 2595767 (1951).
343. Пат. США 2611774 (1952).
344. Пат. США 2617760 (1952).
345. Пат. США 2706723 (1955).
346. Пат. США 2716129 (1955).
347. Пат. США 2738359 (1956).
348. Пат. США 2739165 (1952).
349. Пат. США 2752379 (1956).
350. Пат. США 2837552 (1958).
351. Пат. США 2945873 (1960).
352. Пат. США 2985677 (1961).
353. Пат. США 3002988 (1961).
354. Пат. США 3007956 (1961).
355. Пат. США 3114678 (1961).
356. Пат. США 3168542 (1965).
357. Пат. США 3359186 (1964).
358. Пат. США 3402105 (1965).
359. Франц. пат. 1466546 (1965).
360. Пат. ГДР 4955 (1953).
361. Пат. ГДР 28320 (1960).
362. Пат. ФРГ 82405 (1951).
363. Пат. ФРГ 915450, 922770, 925111 (1959).
364. Пат. ФРГ 957119 (1960).
365. Пат. ФРГ 997119 (1960).
366. Пат. ФРГ 1087601 (1961).
367. Пат. ФРГ 1138945 (1962).
368. Пат. ФРГ 1140711 (1963).
369. Пат. ФРГ 1183083 (1963).
370. Пат. ФРГ 1201348 (1964).
371. Пат. СССР 98992 (1961).

372. Пат. СССР 112909 (1962). :
373. Пат. СССР 113358 (1963).
374. Швейц. пат. 216214 (1944).
375. Швейц. пат. 350637 (1949).
376. Швейц. пат. 332797 (1947)
377. Швейц. пат. 332798 (1947).
378. Швед. пат. 1024924 (1964).
379. Швед. пат. 152898 (1956).
380. Япон. пат. 75 (1953).
381. Япон. пат. 526 (1959).
382. Япон. пат. 1112 (1957).
383. Япон. пат. 1370 (1955).
384. Япон. пат. 2416 (1965).
385. Япон. пат. 3772 (1956).
386. Япон. пат. 5421 (1953).
387. Япон. пат. 5875 (1956).
388. Alders h o f f W. G., B o o y H., L a n g e d i j k S., J. Inst. Petrol., 1953, v. 39, № 358, p. 688.
389. A t k i n s D. C., M u r p h y P. M., S o u n d e r s C. E., Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, № 11, p. 1395.
390. A u s t i n J. D., E c e b o r n C., S m i t h J. D., J. Chem. Soc., 1963, № 10, p. 4744.
391. B a i n W. A., H o u g e n O. A., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1944, v. 40, № 1, p. 29.
392. B a l l i s E. W., L i e b h a f s k y H. A., Ind. Eng. Chem., 1946, v. 38, № 6, p. 583.
393. B a r r y A. J., J. Appl. Phys., 1946, v. 17, № 12, p. 1020.
394. B a r r y A. J., Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, № 2, p. 131.
395. B a t e s O. K., Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, № 9, p. 1966.
396. B a ž a n t V., C h v a l o v s k y V., R a t h o u s k y J. Organosilicon Compaunds. Prague, 1965, 616 p.
397. B a ž a n t V., J o k l i k J., R a t h o u s k y J., Angew. Chem., 1968, Bd. 80, № 4, S. 133.
398. B a ž a n t V., K r a u s M., Coll. Czech. Chem. Comm., 1961, v. 26, № 8, p. 2028.
399. B e e z e r A. E., M o r t i m e r C. T., J. Chem. Soc., Sec. A, 1966, № 5, p. 514.
400. B e l l T. N., J. Chem. Soc., 1965, № 3, p. 2107.
401. B e n n e t t C. O., M y e r s J. E. Momentum, Heat and Mass Transfer. N. Y., 1962, 457 p.
402. B e v a n W. J., H a s z e i d i n e R. N., J o u n g I. C., Chem. a. Ind., 1961, № 23, p. 789.
403. B e v e r s K., Chem. Ind. Techn., 1964, Bd. 36, № 3, p. 217.
404. B i l l e t R., Chem. Ing. Techn., 1957, Bd. 29, № 11, S. 733.
405. B i l l e t R., Chem. Eng. Progr., 1967, v. 63, № 9, p. 53.
406. B i l l e t R., N a g e l O., Chem. Ing. Techn., 1964, Bd. 36, № 12, S. 1257.
407. B i l l e t R., R a i c h l e L., Chem. Eng., 1967, v. 74, № 5, p. 149.

408. Bliss H., Eshaga A. M., Frish H. W., Chem. Eng. Progr., 1952, v. 48, № 12, p. 627.
409. Boggs I. H., Sibbett W. L., Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, № 2, p. 289.
410. Bolles W. L., Petrol. Proc., 1956, v. 14, № 4, p. 72; *ibid.*, № 5, p. 109.
411. Booth H. S., Garnell P. H., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 10, p. 2657.
412. Booth H. S., Jarry R. L., J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 3, p. 971.
413. Booth H. S., Suttle J. H., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 10, p. 2658.
414. Bowman W. H., Clark J. B., Chem. Eng. Progr., 1963, v. 59, № 5, p. 54.
415. Bowman J. R., Cichelt M. T., Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, № 9, p. 1985.
416. Brewer A. K., Madursky S. L., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1947, v. 38, № 1, p. 129.
417. Brown G. G. e. a. Unit Operations. 6th ed. N. Y., 1956.
418. Burkhard C. A., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 10, p. 2103.
419. Burkhard C. A., J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 24, p. 6275.
420. Burrows G. Molecular. Distillation. Oxford, Clarendon Press, 1960. 214 p.
421. Cannon M. R., Ind. Eng. Chem., 1953, v. 41, № 9, p. 1949.
422. Čapková A., Fried V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1964, v. 29, № 2, p. 336.
423. Carman P. C., Trans. Faraday Soc., 1948, v. 44, № 308, p. 529.
424. Čermak J., Franc J., Coll. Czech. Chem. Comm., 1965, v. 30, № 10, p. 3278.
425. Cervinka M., Cerny O., Chem. Prům., 1955, № 6, p. 232.
426. Chen N. H., Chem. Eng., 1962, v. 69, № 3, p. 109.
427. Chow W. M., Bright I. A., Chem. Eng. Progr., 1953, v. 49, № 4, p. 175.
428. Chvalovskij V., Bažant V., Chem. Listy, 1955, v. 49, № 6, p. 894.
429. Chvaloskij V., Bažant V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1957, v. 22, № 4, p. 1199.
430. Voorhoeve R. J. H., Vlugter J. C., Chem. Weekbl., 1963, v. 59, № 46, p. 617.
431. Converse A. O., Gross G. D., Ind. Eng. Chem., Fund., 1963, v. 2, № 3, p. 217.
432. Cornelissen J., Waterman H. I., J. Inst. Petrol., 1956, v. 42, № 386, p. 62.
433. Carmichael J. B., Heffel J., J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 7, p. 2218.
434. Crawby D. J., Transact. of 9 Nat. Vac. Symp., Los. Angellos (Calif.), 1962, p. 399.
435. Cumada M., Habuchi A., C. A., 1954, v. 48, № 17, p. 9907.
436. Curri C., Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, № 11, p. 2331.

437. Czernotzky A., Intern. Symp. Organ. Chem., Prague, 1965.
438. Davies J. A., Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, № 6, p. 774.
439. Dandl W. H., Hyde J. F., J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 2, p. 386.
440. Delzenne A., Gen. chim., 1962, v. 83, № 2, p. 33.
441. Distefano G. P., Am. Inst. Chem. Eng. J., 1968, v. 14, № 1, p. 190.
442. Dixon O. G., J. Soc. Chem. Ind., 1949, v. 168, № 1, p. 88.
443. Dreyer R. e. a., J. prakt. Chem., 1955, v. 4/1, № 5/6, p. 324.
444. Eckert J. S., Chem. Eng. Progr., 1961, v. 57, № 9, p. 54.
445. Eckert J. S., Chem. Eng. Progr., 1963, v. 59, № 5, p. 76.
446. Eckert J. S., Foote E. H., Walter L. F., Chem. Eng. Progr., 1966, v. 62, № 1, p. 59.
447. Edmister W. C., Am. Inst. Chem. Eng. J., 1957, v. 3, № 2, p. 165.
448. Eduljee H. W., Brit. Chem. Eng., 1960, v. 5, № 5, p. 330.
449. Ellis S. R. M., Chem. Eng. News, 1953, v. 31, № 44, p. 4613.
450. Ellis S. R. M., Varjavandi J., Chem. Proc. Eng., 1958, v. 39, № 7, p. 239.
451. Ellis S. R. M. e. a., Trans. Inst. Chem. Eng., 1963, v. 41, № 5, p. 212.
452. Evison W. E., Kipping F. S., J. Chem. Soc., 1931, № 10, p. p. 2774.
453. Fenske M. R., Ind. Eng. Chem., 1932, v. 24, № 5, p. 482.
454. Fenske M. R. e. a., Ind. Eng. Chem., 1934, v. 26, № 11, p. 1169; 1950, v. 42, № 4, p. 649.
455. Fleischer R., Chem. Techn., 1959, Bd. 11, № 5, S. 245.
456. Forbath T. P., Chem. Eng., 1957, v. 64, № 12, p. 228.
457. Fordham S. (ed). Silicones, L., 1960. 521 p.
458. Frank W., Rutsche H. B., Analyt. Chem., 1964, v. 36, № 11, p. 2167.
459. Franc J., Pour J., Coll. Czech. Chem. Comm., 1966, v. 31, № 12, p. 4534.
460. Gambill W. R., Chem. Eng., 1959, v. 66, № 12, p. 181.
461. Gambill W. R., Chem. Eng., 1959, v. 66, № 14, p. 157.
462. Gilliam W. F., Hadsell E. M., Liebhaufsky H. A., J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 9, p. 4252.
463. Gilliland R. R., Ind. Eng. Chem., 1940, v. 32, № 9, p. 1220.
464. Gilman H., Dunn C. R., Chem. Revs., 1953, v. 52, № 1, p. 77.
465. Granville W. H., Brit. Chem. Eng., 1957, v. 2, № 2, p. 2.
466. Guldberg C. M., Z. phys. Chem., 1890, Bd. 5, № 4, S. 374.
467. Haldenwanger H., Chem. Ing. Techn., 1951, Bd. 23, № 17/18, S. 437.
468. Hamman W. C., Hobbs C. F., Bauer D. I., J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 9, p. 2841.
469. Hammond R. Chem. Proc. Eng., 1958, v. 39, № 8, p. 274
470. Haszeldine R. N., Newlands M. J., Plumb J. B., Prac. Chem. Soc., 1960, v. 10, № 3, p. 147.
471. Hawkins J. E., Brent J. A., Ind. Eng. Chem., 1951, v. 43, № 11, p. 2611.

472. Hellwag R., Chem. Ing. Techn., 1965, Bd. 37, № 5, S. 539.
473. Hengstebeck R. J. Distillation. N. Y., 1961, 391 p.
474. Hickman K. C. D., Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, № 5, p. 689.
475. Hickton H. J. e. a., J. Chem. Soc., Sec. C, 1966, № 2, p. 149.
476. Holland C. D. Multicomponent Distillation. N. Y., 1963. 261 p.
477. Holland C. D. Unsteady State Processes with Applications in Multicomponent Distillation. N. Y., 1966. 287 p.
478. Houtman J. P. W., Asghar H., Chem. Eng. Sci., 1956, v. 5, № 4, p. 178.
479. Horton G., Franklin W. B., Ind. Eng. Chem., 1940, v. 32, № 10, p. 1384.
480. Huber M., Chem. Rundschau (Schweiz.), 1969, Bd. 22, № 16, S. 268.
481. Huckabay H. K., Garrison R. L., Hydrocarb. Proc., Sec. 1, 1969, № 6, p. 153.
482. Hunter M. J., Warrick E. L., Hyde J. F., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 11, p. 2284.
483. Hunter M. I. e. a., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 4, p. 667.
484. Hyde J. F., J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 2, p. 488.
485. Hurd C. B., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 3, p. 364.
486. Hurd D. T., Osthoff R. C., J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 1, p. 234.
487. Jost F., Pelzbauer Z., Bažant V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1966, v. 31, № 4, p. 1813.
488. Jovic M., Chim. et ind., 1959, v. 82, № 5, p. 687.
489. Jameson G. J., Trans. Instn. Chem. Eng., 1967, v. 45, № 2, p. 74.
490. Jarwood J., Adam H., Hochvacuumische Technik. Berlin, 1955. 305 S.
491. Jenkins A. C., Chambers G. F., Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, № 11, p. 2367.
492. Jenkins A. C., Reid A. I., Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, № 12, p. 2566.
493. Johnson A. I. e. a., Am. Inst. Chem. Eng. J., 1955, v. 1, № 1, p. 111.
494. Joklik J., Bažant V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1961, v. 26, № 2, p. 417.
495. Joklik J., Bažant V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1964, v. 29, № 3, p. 834.
496. Joklik J., Bažant V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1965, v. 30, № 9, p. 2926.
497. Ju Chin Chuse a., J. Appl. Chem., 1951, v. 1, № 12, p. 529.
498. Kataoka T., Shigeguki U., J. Polymer Sci., 1965, v. A/3, № 5, p. 2947.
499. King R. W., Brit. Chem. Eng., 1967, v. 12, № 10, p. 1599.
500. Kirschbaum E. Destillier- und Rektifiziertchnik. Berlin, 1960. 415 S.
501. Kirschbaum E., Dieter K., Chem. Ing. Techn., 1958, Bd. 30, № 11, S. 715.
502. Kiryu T., Met. Fac. Techn., Tokyo Metrop. Univ., 1960, № 10, p. 789.
503. Klejnot O. J., Inorg. Chem., 1963, v. 2, № 4, p. 825.
504. Kremser A., Natl. Petrol. News, 1930, v. 22, № 21, p. 43.
505. Kriebble R. H., Elliott Y. R., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 11, p. 2291.
506. Kuhn W., Techn. Petrole, 1962, v. 154, № 6, p. 559.
507. Lakomy Z., Lehar L., Chem. Listy, 1965, v. 59, № 8, p. 985.
508. Langton W. M., Transact. of 10 Nat. Vac. Symp., Boston, Mexico, 1963, p. 128.
509. Launer P. J., J. Chem. Eng. Data, 1966, v. 11, № 4, p. 621.
510. Leva M. Tower Packing and Packed Tower Design. Akron (Ohio), 1953. 347 p.

511. Leva M. Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 1954, v. 50, № 10, p. 51.
512. Lewis R. N., Newkirk A. E., J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 3, p. 701.
513. Lewis R. N., J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 3, p. 1115.
514. Liddle, Chem. Eng., 1968, v. 75, № 23, p. 137.
515. Lippincott S. R., Lyman M. M., Ind. Eng. Chem., 1946, v. 38, № 3, p. 320.
516. Lobo W. E. e. a., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1945, v. 41, № 6, p. 693.
517. Mackenzie C. A. e. a., J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 5, p. 2032.
518. Maddox R. N., Ref. Eng., 1958, v. 30, № 4, p. C-15.
519. Madorsky S. L., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1950, v. 44, № 2, p. 135.
520. Mair B. J., Schicktang S. T., Rose T. W., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1935, v. 15, № 6, p. 557.
521. McGregor R. R. Silicones and Their Uses. N. Y., 1954. 287 p.
522. McWilliams J. A. e. a., Trans. Instn. Chem. Eng., 1956, v. 34, № 1, p. 17.
523. Meadows E. L., Chem. Eng. Progr., 1962, v. 58, № 9, p. 96.
524. Meier W., Huber M., Chem. Ing. Techn., 1967, v. 39, № 13, p. 797.
525. Melpolder F. W., Headington C. E. Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, № 6, p. 763.
526. Melpolder F. W., Washall T. A., Analyt. Chem., 1955, v. 31, № 27, p. 975.
527. Mohunta D. M., Ladaha G. S., Chem. Eng. Sci., 1955, v. 20, № 12, p. 1069.
528. Molsted K. e. a., Chem. Eng. Progr., 1950, v. 46, № 17, p. 7.
529. Molyneux F., Mech. World Eng. Rec., 1963, v. 143, № 3527, p. 239.
530. Moore C. B., Dewhurst H. A., J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 2, p. 693.
531. Morton F., Trans. Instn. Chem. Eng., 1951, v. 29, № 2, p. 241.
532. Muller R., Dathe C., Z. anorg. allgem. Chem., 1963, Bd. 325, № 3—4, S. 149.
533. Muller H. M., Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, № 5, p. 625.
534. Murch D. P., Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, № 12, p. 2616.
535. Murphy C. M., Souders P. E., Smith D. C., Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, № 12, p. 2462.
536. Nagy J., Gabor T., Becker-Palossy K., J. Organomet. Chem., 1966, v. 6, № 6, p. 614.
537. Naider L. E., Ind. Eng. Chem., 1964, v. 56, № 1, p. 26.
538. Narsimhan G., Indian J. Tech., 1966, v. 4, № 4, p. 129.
539. Nelson W. L. Petroleum Refinery Engineering. N. Y., 1958.
540. Neuman F., Chem. Ing. Techn., 1961, v. 33, № 7, p. 485.
541. Nitzsche S., Angew. Chem., 1958, Bd. 70, № 2, S. 56.
542. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone, Weinheim, 1960, 460 S.
543. Nord M., Ind. Eng. Chem., 1945, v. 37, № 9, p. 854.
544. Normann W. S. Absorption, Distillation and Cooling Towers. L., 1961. 477 p.
545. Osthoff R. C., Grubb W. G., Burkhard C. A., J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 9, p. 2227.
546. Patnode W. J., Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 3, p. 358.
547. Pelzbauer Z., Jost F., Bažant V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1966, v. 31, № 2, p. 902.
548. Perry E. S., Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, № 9, p. 1479.
549. Porter K. E., Ashton N., Ellis S. R. M., Chem. a. Ind., 1967, № 5, p. 182.

550. Post H. W., Boye F. C., J. Org. Chem., 1952, v. 17, № 10, p. 1386, 1389.
551. Prahl W. H., Chem. Eng. Progr., 1969, v. 76, № 17, p. 89.
552. Reichle L., Billet R., Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, № 4, p. 52.
553. Reuther H., Reichel G., Chem. Techn., 1965, v. 17, № 12, p. 752.
554. Ring M. A. e. a., J. Organomet. Chem., 1966, v. 5, № 2, p. 124.
555. Robinson C. S., Gilliland E. R. Elements of Fractional Distillation, N. Y., 1950. 303 p.
556. Rochow E. G. Introduction to the Chemistry of the Silicones. N. Y., 1951. 213 p.
557. Rochow E. G., J. Chem. Educat., 1966, v. 43, № 2, p. 58.
558. Rochow E. G., Gilliam W. F., J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 10, p. 1772.
559. Rosciszewski P., Sobiszewski Z., Przem. Chem., 1954, v. 10, № 11, p. 570.
560. Rose A., Welshans L. M., Ind. Eng. Chem., 1940, v. 32, № 5, p. 668.
561. Rossini F. D. e. a. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Washington, 1952.
562. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 10, p. 1707.
563. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 6, p. 954.
564. Sauer R. O., Hadsell E. M., J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 12, p. 4258.
565. Sauer R. O., Schreiber W. J., Brewer S. D., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 6, p. 962.
566. Sauer R. O., Schreiber W. J., Hadsell E. M., J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 12, p. 4254.
567. Schaffer L. H., Flanigen E. M., J. Phys. Chem., 1957, v. 61, № 12, p. 1595.
568. Schrader R., Dreier K., Werner K. H., Chem. Techn., 1968, v. 20, № 8, p. 475.
569. Schulze M., Weber U., Chem. Techn., 1966, v. 18, № 4, p. 235.
570. Scott D. W., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 11, p. 2294.
571. Scott J. F., Messerly A. O., J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 8, p. 1320.
572. Setínek K., Bažant V., Sorm F., Chem. Listy, 1956, v. 50, № 12, p. 1954.
573. Setínek K., Bažant V., Sorm F., Coll. Czech. Chem. Comm., 1957, v. 22, № 4, p. 1192.
574. Sherwood T. K., Shipley G. H., Holloway F. A., Ind. Eng. Chem., 1938, v. 30, № 7, p. 765.
575. Shulman H. L., Ulrich C. F., Wells N., Am. Inst. Chem. Eng. J., 1955, v. 1, № 2, p. 247.
576. Shulman H. L. e. a., Am. Inst. Chem. Eng. J., 1955, v. 1, № 2, p. 259.
577. Smoker E. H., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1938, v. 34, № 2, p. 165.
578. Sommer L. H., Green Q., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 9, p. 3253.
579. Souček J., Zadák Z., Zezulka J., J. Chem. Prům., 1966, v. 16/41, № 1, p. 16.
580. Spangenberg, Z. phys. Chem., 1966, Bd. 232, № 3—4, S. 271.
581. Speier J. L., J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 1, p. 273.
582. Spence L. U., Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, № 9, p. 1926.
583. Sperandio A., Richard M., Huber H., Chem. Ing. Techn., 1965, v. 37, № 3, p. 322.
584. Stevanovic V. International Symposium on Distillation. Brighton, 1960. 218 p.

58. Strehlau H., Chem. Techn., 1961, v. 13, № 1, p. 21.
586. Struck R. T., Kinney C. R., Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, № 1, p. 77.
587. Stull D. R., Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, № 4, p. 517.
588. Sulzer A. J., Brit. Chem. Eng., 1965, v. 10, № 3, p. 216.
589. Takami J., Rept. Govt Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo, 1962, v. 57, № 2, p. 76, 82, 93, 97, 101, 105.
590. Takami J., Tokyo Kogyo. Shikensho Hokoku, 1962, v. 57, № 2, p. 93, 97.
591. Takiguchi I., Kagyo, J. Chem. Soc. Japan Ind., 1958, v. 61, № 4, p. 478.
592. Willingham B., Rossini F. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1946, v. 57, № 1, p. 15.
593. Underwood A. J. V., Chem. Eng. Progr., 1949, v. 45, № 10, p. 609.
594. Varrier C. B. S., Rao K. R., Chem. Age India, 1963, v. 14, № 4, p. 345.
595. Voorhoeve R. J. H. Organohalosilanes. Amsterdam — New York — London, 1967. 309 p.
596. Voorhoeve R. J., Vlughter J. C., Rec. trav. chim., 1963, v. 82, № 6, p. 605.
597. Wagman D. D. e. a. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Washington, 1965. 531 p.
598. Wannagat U., Burger H., Ringel E., Monatsh. Chem., 1962, v. 93, № 6, p. 1363.
599. Warrick E. L., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 12, p. 2455.
600. Waterman H. J. e. a., J. Appl. Chem., 1958, v. 8, № 10, p. 625.
601. Weaver D. G., O'Connors R. J., Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, № 2, p. 132.
602. Weber H. F. Thermodynamics for Chemical Engineers. N. Y., 1939. 297 p.
603. Whitehouse D. B., Chem. Proc. Eng., 1960, v. 41, № 11, p. 501.
604. Whiteside D. R., Instrument Rev., 1967, № 188, p. 320.
605. Whitmor F. C. e. a., J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, № 4, p. 795.
606. Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 4, p. 691.
607. Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 2, p. 477.
608. Williams F. E., Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, № 6, p. 779.
609. Wohl A., Z. phys. Chem., 1914, Bd. 83, № 1, S. 1; 1921; Bd. 90, № 2, S. 207.
610. Wolf E., Z. anorg. allgem. Chem., 1961, Bd. 313, № 3—4, S. 228.
611. Rathousky J., Kruchina O., Chem. Präm., 1971, v. 21, № 5, p. 213.
612. Zuiderweg F. J., Chem. Eng. Sci., 1951, v. 1, № 1, p. 8.
613. Zuiderweg F. J., Chem. Ing. Techn., 1953, Bd. 25, № 6, S. 297.
614. Zuiderweg F. J., Verburg H., Gillissen F. A. International Symposium on Distillation. L., 1960. 205 p.
615. Zenz F. A., Eckert R. A., Petrol. Ref., 1961, v. 40, № 2, p. 130.
616. Aircraft Eng., 1965, v. 37, № 11, p. 354.
617. Brit. Chem. Eng., 1965, v. 10, № 3, p. 216.
618. Brit. Chem. Eng., 1967, v. 12, № 9, p. 1391.
619. Chem. Age, 1970, v. 100, № 2641, p. 21; № 2647, p. 8; № 2658, p. 4.
620. Chem. Economy a. Eng. Rev., 1969, v. 2, № 2, p. 46.
621. Chem. Eng., 1958, v. 65, № 7, p. 147.
622. Chem. Eng., 1959, v. 66, № 25, p. 149.
623. Chem. Eng., 1965, v. 72, № 19, p. 175.
624. Chem. Eng., 1966, v. 73, № 6, p. 186.
625. Chem. Eng., 1968, v. 75, № 21, p. 104, 122.
626. Chem. Eng., 1969, v. 76, № 26, p. 126; 1970, v. 77, № 7, p. 134.
627. Chem. Eng. Progr., 1964, v. 60, № 2, p. 83, 125.
628. Chem. a. Ind., 1969, v. 21, № 7, p. 459.
629. Chem. Proc., 1968, v. 14, № 1, p. 4.

630. Chem. Trade a. Chem. Eng., 1958, v. 143, № 3715, p. 394.
631. Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim/Berlin 1960.
632. Chem. Week, 1970, v. 106, № 6, p. 35.
633. Europa Chemie, 1970, № 10, p. 8.
634. Gazz. chim. Ital., 1951, v. 81, № 2, p. 180.
635. Engineer, 1967, v. 224, № 5833, p. 614.
636. Japan Chem. Week, 1969, v. 10, № 453, p. 1; № 501, p. 8.
637. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 10, p. 2672.
638. J. Appl. Chem., 1955, v. 5, № 6, p. 1239.
639. Modern Plastics, 1970, v. 47, № 2, p. 73.
640. Oil, Paint a. Drug Rep., 1969, v. 196, № 22, p. 46.
641. Plaste und Kautschuk, 1968, v. 15, № 12, p. 869.
642. Plastics, 1968, v. 33, № 366, p. 338.
643. Plasticke kmoty a Kaucuk, 1969, v. 6, № 8, p. 254.
644. Rubber Age, 1968, v. 100, № 5, p. 143, 155.
645. Rubber Age, 1970, v. 102, № 1, p. 52.
646. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., «Химия», 1973. 400 с.

*Юрий Константинович Молоканов,
Татьяна Петровна Кораблина,
Мария Александровна Клейновская,
Марина Александровна Щелкунова*

**РАЗДЕЛЕНИЕ
СМЕСЕЙ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Редактор Р. М. Степанова
Технический редактор А. С. Кочетова
Художник Е. В. Бекетов
Корректор Н. К. Базыкина

Т 09048 Сдано в наб. 15/I 1974 г. Подп. в печ.
5/V 1974 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2.
Усл. печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 18,83. Тираж 2000 экз.
Зак. 128. Изд. № 408. Цена 1 р. 08 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, ул. Стромынка, 23.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при
Государственном комитете Совета Министров СССР по
делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.