

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0615845-5 A2**

(22) Data de Depósito: 22/08/2006
(43) Data da Publicação: 31/05/2011
(RPI 2108)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 7/18 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA A SÍNTESE DIRETA DE TRIALCOXISSILANO**

(30) Prioridade Unionista: 21/11/2005 US 11/283.614,
13/09/2005 US 60/716.728, 13/09/2005 US 60/716.728, 21/11/2005
US 11/283.614

(73) Titular(es): MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.

(72) Inventor(es): Abellard T. Mereigh, Chi-Lin O Young, Kenrick
M. Lewis, Rudolph A. Cameron

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2006032739 de 22/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/032865 de 22/03/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A SÍNTESE DIRETA DE TRIALCOXISSILANO A Síntese Direta de trialcoxissilano é realizada conduzindo-se a reação de Síntese Direta de silício e álcool, opcionalmente em solvente, na presença de uma quantidade cataliticamente efetiva de catalisador de Síntese Direta e uma quantidade promotora de catalisador efetiva de promotor de catalisador de Síntese Direta, o dito promotor sendo um composto orgânico ou inorgânico que possui pelo menos uma ligação de fósforo-oxigênio.

De - 0615845-5
Pet - 0200800590R2
Data - 18/04/2008

"PROCESSO PARA A SÍNTESE DIRETA DE
TRIALCOXISSILANO"

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

Este pedido reivindica a prioridade para o pedido
5 provisório U.S. Nº de Série 60/716.728, depositado em 13 de
setembro de 2005, cujos conteúdos inteiros são incorporados
por referência neste documento.

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se à Síntese Direta de trial-
10 coxissilano pela reação catalisada de silício com álcool. Em
particular, o processo de Síntese Direta da presente inven-
ção emprega compostos de fósforo orgânicos e inorgânicos,
tais como os fosfatos de cobre, os fosfatos de trialquila e
os fosfitos de dialquila, para aumentar a taxa de reação,
15 promover a seletividade para trialcoxissilano, controlar a
formação de tetraalcoxissilano e melhorar a estabilidade da
reação em operações no modo batelada, semicontínuas e conti-
nuas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

20 Os trialcoxissilanos, especialmente o trimetoxis-
silano, o trietoxissilano e o tri(isopropóxi)silano, são u-
sados na produção de agentes de combinação de silano. Um mé-
todo de síntese dos trialcoxissilanos é diretamente a partir
de silício e um álcool, na presença de cobre ou um composto
25 de cobre. Este método é conhecido diferentemente na técnica
como a Síntese Direta, a Reação Direta, o Processo Direto,
ou a Reação de Rochow. Para os trialcoxissilanos, ele é mais
convenientemente efetuado em reatores de lama.

Em um reator de lama para a Síntese Direta de tri-
alcoxissilanos, as partículas de silício cataliticamente a-
tivadas são mantidas em suspensão em um solvente de alta e-
bulição, termicamente estável, e são feitas reagir com um
5 álcool em uma temperatura elevada. A corrente de produto que
sai da zona de reação compreende uma mistura de álcool não-
reagido, trialcoxissilano, tetraalcoxissilano, alquildialco-
xissilano, alquiltrialcoxissilano e silicatos condensados. O
trialcoxissilano é normalmente o produto desejado. Entretan-
10 to, existem situações nas quais os tetraalcoxissilanos e os
alquildialcoxissilanos são também buscados, e os métodos e
os processos que aumentam a formação destes co-produtos são
conhecidos na técnica. O produto de trialcoxissilano e os
co-produtos desejados são tipicamente recuperados por desti-
15 lação.

A taxa da Síntese Direta de um trialcoxissilano é
o consumo temporal das matérias-primas (ou seja, o álcool ou
o silício), ou a formação temporal de produtos (trialcoxis-
silano, opcionalmente incluindo os subprodutos). As unidades
20 familiares são por cento em peso de conversão de silício por
hora, ou quilogramas de produto por quilograma de silício
por hora.

A seletividade é a preferência pelo trialcoxissi-
lano sob as condições de reação. Ela é expressa neste docu-
25 mento como a razão gravimétrica de trialcoxissilano/ tetra-
alcoxissilano. Alternativamente, a seletividade pode ser ex-
pressa como a porcentagem em mol, i.e., 100 mols de trialco-
xissilano/ soma molar de todos os produtos contendo silício.

A estabilidade é a conservação da taxa e da seletividade desejáveis até que todas as matérias-primas sejam consumidas, ou consumidas além de um critério predefinido. O progresso da Síntese Direta pode ser monitorado determinan-

5 do-se a composição de produto e/ou a taxa de reação como uma função do tempo ou da conversão de silício. Em geral, o perfil de reação mostra um período inicial (referido como o período de indução) de taxa crescente e concentração crescente de trialcoxissilano na mistura de reação, após o que a rea-

10 ção cai até um estado estacionário. Neste estado, a composição da mistura de reação permanece aproximadamente constante. Um período de taxa declinante e de teor decrescente de trialcoxissilano na mistura de produtos segue o estado estacionário.

15 É geralmente aceito que os catalisadores efetivos na Síntese Direta de silício são as ligas ou os intermetálicos de cobre-silício e as soluções de sólidos formadas pela difusão do cobre no silício, ou pela reação de compostos de cobre com o silício. Assim, as matérias-primas contendo co-

20 bre, efetivas na ativação do silício para a Síntese Direta com álcoois, são todas precursores para catalisadores e serão referidas como tal. Uma ampla variedade de tais precursores foi divulgada na técnica anterior.

25 A Patente U.S. Nº 3.641.077 divulga a preparação de trialcoxissilanos em fase de lama reagindo-se diretamente a massa de cobre-silício, suspensa em óleo de silicone, com o álcool, a 250 - 300°C. A massa de cobre-silício contém aproximadamente 10 por cento em peso de cobre e é preparada

por aquecimento do cobre com o silício acima de 1000°C, em um forno, em uma corrente de gás hidrogênio.

A Patente U.S. Nº 3.775.457 divulga o uso de cloreto cuproso e HF ou HCl na Síntese Direta em fase de lama
5 de silício e álcoois. O cloreto de amônio é usado para restaurar a reatividade em declínio.

A Publicação de Patente Japonesa 55-28929 (1980) reconhece que a ativação do silício com o CuCl nem sempre resulta na taxa e na seletividade desejáveis. A patente en-
10 sina o tratamento de CuCl com nitrilas, naftalenos, bifenilas e antracenos, antes de seu uso na Síntese Direta.

A Publicação de Patente Japonesa 55-2641 (1980) divulga o uso de éteres cíclicos, tais como dibenzo-18-
coroa-6, para aperfeiçoar a taxa de reação e o rendimento de
15 trialcoxissilano.

A Patente U.S. Nº 5.362.897 divulga o uso de CuCl do "processo a úmido", especialmente preparado, em preferência ao CuCl do "processo a seco", comercial, e silício contendo 0,30 - 0,37 por cento em peso de alumínio, para obter
20 altas taxas de reação e conversões de silício. O CuCl do "processo a úmido" é definido (coluna 2, linhas 51 - 54) como aquele "preparado através das etapas de cristalização e separação e secagem". O CuCl do processo a seco é preparado a partir de cobre metálico e gás cloro (coluna 2, linhas 62
25 - 65).

A Patente U.S. Nº 5.527.937 divulga um processo em fase de lama para a Síntese Direta de trialcoxissilano, onde o CuCl é a fonte de cobre, o tri- e o tetra- tolúenos e/ou

os seus derivados substituídos com alquila são os solventes e os óleos de dimetilsilicone são empregados como agentes antiespumantes. O método pelo qual o CuCl foi preparado não é divulgado.

5. O Pedido de Patente Japonesa 3-354055 (1991) divulga o uso de alcóxidos de cobre, com ou sem cloretos de cobre, como precursores para catalisadores para a Síntese Direta de trialcoxissilanos.

O Pedido de Patente Japonesa 6-306083 (1994) divulga que a seletividade e a taxa aperfeiçoadas para a Síntese Direta de trialcoxissilanos são atingidas quando um composto de organoenxofre, tal como uma mercaptana, dissulfeto, tio-heterocíclicos (p.ex., tiofeno) ou e tio-complexo de Cu(II) (p.ex., bis(4-metiltiofenol)cobre(II)), estiver presente na lama de reação catalisada com um alcóxido de cobre. A patente divulga que podem ser adicionadas quantidades apropriadas destes compostos à reação quando a seletividade tiver diminuído. Alternativamente, os compostos podem ser introduzidos no início da reação ou continuamente na alimentação de álcool.

O Pedido de Patente Japonesa 10-168084 (1998) e o Pedido de Patente Japonesa 10-338696 (1998), ambos, divulgam óxido cúprico tendo um teor de água de menos do que 3000 partes por milhão e um tamanho médio de partícula de 0,1 - 50 micrômetros, como o precursor para catalisador em um processo para a manufatura de trialcoxissilanos.

A Patente U.S. Nº 6.727.375 e Standke e col., *Silicon for the Chemical Industry VI*, págs. 225 - 231 (2002),

divulgam processos para a produção de trietoxissilano sem halogênio, compreendendo a reação de etanol com silício tratado com HF em MARLOTHERM® (um meio de transferência de calor sintético), na presença de neononanoato de cobre (II), a
5 190 - 250°C, em uma coluna de bolha.

A Patente U.S. Nº 6.380.414 divulga o uso de CuO recentemente precipitado, com áreas de superfície ≥ 10 metros quadrados por grama, como uma fonte de cobre para catalisar a Síntese Direta de trialcoxissilanos. A Patente U.S.
10 Nº 6.410.771 divulga que os sais de cobre fluorados são também efetivos para o mesmo propósito.

A JP 01 213287 divulga um método em fase de lama para a manufatura de trialcoxissilanos, caracterizado pelo uso de "catalisadores auxiliares", tais como os halogenetos
15 de metais, os sulfatos, os nitratos e/ou os fosfatos, além de uma fonte de cobre catalítico. Estes "catalisadores auxiliares" são usados a 0,0001 - 0,2 mol por mol de catalisador de cobre, preferivelmente 0,001 - 0,03 mol por mol de catalisador de cobre. O NaH_2PO_4 e o KH_2PO_4 são os únicos fosfatos
20 especificados na divulgação. O uso de NaH_2PO_4 foi ilustrado a 1,8 por cento em peso em relação ao CuCl.

As Patentes U.S. Nºs 6.580.000 e 6.680.399 divulgam o uso de sais de organofosfato de cobre (II) e ortossilicatos de tetraalquila para a Síntese Direta de trietoxissilano.
25 Os organofosfatos de cobre (II), por exemplo, o bis(dietil fosfato) de cobre (II), são solúveis em etanol, bem como no ortossilicato de tetraetila e nos seus oligômeros. Os pro-

cessos divulgados produzem misturas de reação com seletividade menor do que um até cerca de três.

A Patente U.S. Nº 4.727.173 divulga que o uso de hidróxido de cobre (II) evita as limitações associadas com o cloreto cuproso e proporciona uma alta seletividade para trialcoxissilanos. As Patentes U.S. Nºs 6.580.000, 6.680.399 e 6.727.375 questionam os aperfeiçoamentos reivindicados para o hidróxido de cobre (II) e apresentam dados comparativos mostrando o desempenho superior dos organofosfatos de cobre (II) e do neononanoato de cobre (II) na Síntese Direta de trietoxissilano.

A Patente U.S. Nº 5.728.858 divulga que, quando o hidróxido de cobre (II) for usado em combinação com um solvente de benzeno alquilado, tal como o dodecilbenzeno, a Síntese Direta de trialcoxissilano torna-se instável após aproximadamente 25 - 35 por cento em peso do silício ter sido reagido. Quando o metanol for o reagente de álcool, em temperaturas acima de cerca de 220°C, o teor de trimetoxissilano no produto de reação declina de aproximadamente 90 - 95 por cento em peso para aproximadamente 50 - 60 por cento em peso, porém recupera-se para entre 80 - 95 por cento em peso após uma conversão de silício de cerca de 60 por cento. Simultaneamente com esta perda de seletividade está a formação aumentada de metano, água e éter dimetílico. A formação de metano e éter dimetílico indica um uso ineficiente do reagente de metanol.

A água reage com os trialcoxissilanos e os tetraalcoxissilanos para produzir silicatos orgânicos geleifica-

dos e/ou resinosos, solúveis. A formação destes silicatos representa a ineficiência do processo de Síntese Direta. Adicionalmente, os silicatos contribuem para a formação de espuma e a recuperação incompleta do solvente de reação, conforme divulgado nas Patentes U.S. Nºs 5.783.720 e 6.090.965.

A Patente U.S. Nº 5.728.858 divulga a ativação redutiva de pastas de hidróxido de cobre (II)/silício com gás hidrogênio, monóxido de carbono, monossilano ou hidrocarbonetos poliaromáticos, para obter a Síntese Direta desejavelmente ativa, seletiva e estável, de trialcoxissilanos em solventes de benzeno alquilados, tais como o NALKYLENE® 550BL. A ativação redutiva proporciona uma região de estado estacionário entre cerca de 10 - 70 em peso de conversão de silício, uma conversão de silício aumentada e uma seletividade aumentada para trimetoxissilano.

Os pedidos de patentes U.S. publicados 2003/0032829 e 2003/0065204 divulgam que os precursores para catalisadores de cobre de tamanho nano proporcionam um desempenho superior na Síntese Direta de silanos. Os precursores para catalisadores de cobre de tamanho nano são preparados a partir de hidróxido de cobre (II) e outras fontes de cobre, conforme descrito nos pedidos de patentes U.S. publicados 2003/0051580 e 2004/0009117.

Parece haver discordância na técnica anterior sobre a eficácia do hidróxido de cobre (II) como um precursor para catalisador. Adicionalmente, apesar dos aperfeiçoamentos e dos avanços ensinados na técnica anterior citada, há

uma necessidade por estabilidade, seletividade e taxa maiores, eficiência aperfeiçoada das matérias-primas e formação controlada de subprodutos e menos geração de resíduos na Síntese Direta de trialcoxissilanos. Em particular, há uma
5 necessidade por uma Síntese Direta de trimetoxissilano que produza menos do que 10 por cento em peso, e preferivelmente menos do que 6 por cento em peso, de tetrametoxissilano. Há também uma necessidade por uma Síntese Direta na qual a formação de subprodutos úteis (também chamados co-produtos),
10 tais como $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OCH}_3)_2$, possa ser aumentada de modo controlável.

Tendo em mente os problemas e as deficiências da técnica anterior, é um objetivo da invenção proporcionar um processo de Síntese Direta para produzir trialcoxissilano a
15 partir de metal silício e metanol e álcoois superiores, com co-produção reduzida de tetraalcoxissilano.

É um outro objetivo da invenção proporcionar tal processo de Síntese Direta aperfeiçoado, compreendendo o uso de fosfatos, fosfonatos e fosfitos orgânicos e inorgânicos
20 como aditivos para aumentar e/ou manter a taxa de reação em valores desejáveis e evitar ou reduzir a desativação, e aumentar a conversão de silício, ao mesmo tempo mantendo a seletividade em valores desejavelmente altos.

Ainda um outro objetivo da invenção é utilizar os
25 aditivos contendo fósforo antes mencionados como materiais de tamanho nano, quando eles estiverem na forma sólida.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Como forma de atender os objetivos precedentes, bem como outros objetivos da invenção, proporciona-se um processo para a Síntese Direta de trialcoxissilano, o qual
5 compreende conduzir a reação de Síntese Direta de silício e álcool, opcionalmente em solvente, na presença de uma quantidade cataliticamente efetiva de catalisador de Síntese Direta e uma quantidade promotora de catalisador efetiva de promotor de catalisador de Síntese Direta, o dito promotor
10 sendo um composto orgânico ou inorgânico que possui pelo menos uma ligação de fósforo-oxigênio.

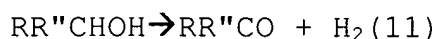
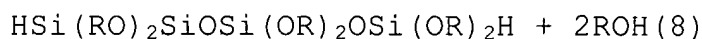
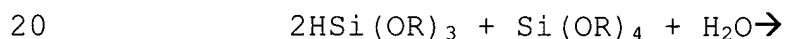
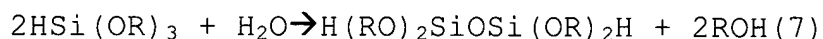
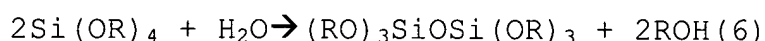
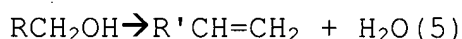
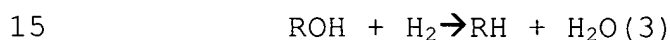
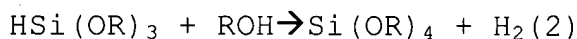
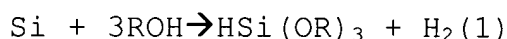
O processo desta invenção resulta na produção de trialcoxissilano com níveis significativamente reduzidos de subproduto de tetraalcoxissilano, ao mesmo tempo proporcionando, *inter alia*, boas taxas de reação em valores desejáveis, evitando ou reduzindo a desativação, aumentando a conversão de silício e mantendo a seletividade em níveis altos, particularmente em operações contínuas e semicontínuas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

20 O processo pelo qual o silício e o álcool são convertidos em trialcoxissilano e co-produtos envolve fenômenos físicos e químicos que ocorrem tanto simultânea quanto sequencialmente. A atividade química (taxa de reação) e a seletividade adequadas durante certo período de tempo (duração
25 da conversão) são necessárias para satisfazer as exigências econômicas e de engenharia de processo especificadas. Se a atividade e a seletividade declinarem intensamente após atingirem os valores desejáveis e, desse modo, limitarem a

conversão das matérias-primas em trialcoxissilanos, então o processo é ineficiente e instável. A estabilidade é a conservação da taxa e da seletividade desejáveis até que todas as matérias-primas sejam consumidas, ou consumidas além de um critério predefinido. Assim, um período de estado estacionário, durante o qual a taxa e a seletividade estabilizam-se e estão relativamente constantes, contribui para o controle efetivo do processo e a utilização eficiente da matéria-prima.

As equações a seguir são representações das reações químicas principais que ocorrem durante a Síntese Direta de trialcoxissilanos com álcoois:



Os produtos desejáveis da presente Síntese Direta são os trialcoxissilanos de fórmula geral, HSi(OR)_3 , e os alquildialcoxissilanos de fórmula geral, RSiH(OR)_2 , onde R é um grupo alquila de 1 a 6 átomos de carbono. R é preferível-

mente metila, etila, propila ou isopropila. Os subprodutos da síntese incluem Si(OR)_4 , RSi(OR)_3 , silicatos lineares, ramificados e cíclicos, tais como $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)}_3$, $\text{H(RO)}_2\text{SiOSi(OR)}_2\text{H}$, $\text{HSi(RO)}_2\text{SiOSi(OR)}_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)}_2\text{R}$,
 5 $(\text{RO})_3\text{SiOSi(RO)}_2\text{OSi(RO)}_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)HOSi(OR)}_3$,
 $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)ROSi(OR)}_3$, $(\text{RO})\text{Si[OSi(OR)}_3\text{]}_3$,
 $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)(OSi(RO)}_3\text{)OSi(OR)}_3$, $[\text{OSi(OR)}_2]_n$, onde n é pelo menos 4 e em que R é como anteriormente definido, gás hidrogênio, hidrocarbonetos, tais como metano e etano, alquenos,
 10 tais como etileno, éteres, tais como éter dimetílico e éter dietílico, aldeídos, tais como acetaldeído, acetais, tais como 1,1-dietoxietano, e cetonas, tais como acetona. O gás hidrogênio, os hidrocarbonetos, os aldeídos voláteis, as cetonas e os éteres tipicamente não são condensados com os
 15 produtos líquidos, porém saem da aparelhagem como uma corrente gasosa. Alguns dos silicatos são volatilizados do reator e são solúveis no produto de reação líquido. Outros permanecem solubilizados no solvente ou precipitam como géis insolúveis. Os acetais e os aldeídos e as cetonas menos vo-
 20 láteis são condensados na mistura de reação líquida.

A corrente de produtos gasosa contém gás hidrogênio, hidrocarbonetos, éteres, aldeídos voláteis e cetonas e agentes inertes, tais como nitrogênio ou argônio. Os métodos analíticos baseados em cromatografia gasosa, espectroscopia
 25 do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ou espectrometria de massa podem ser usados para identificar e quantificar estes componentes no efluente gasoso. Assumindo que a reação da equação [1] produza a maior parte do gás hi-

drogênio no efluente, o hidrogênio gerado na Síntese Direta pode ser usado como uma medição aproximada da taxa de reação e da conversão de silício. A formação de hidrocarbonetos e éteres representada nas equações [3 - 5] e a formação de aldeídos, acetais e cetonas nas equações [9 - 11] podem ser usadas como indicadores da ineficiência da conversão do álcool. É desejável que menos do que 2 por cento em peso do álcool alimentado para a reação seja convertido em hidrocarbonetos, éteres, aldeídos, acetais e cetonas e, mais desejável, que nenhum seja assim convertido.

A análise cromatográfica gasosa (GC) tem sido verificada ser uma técnica segura e exata para quantificar a composição do produto de reação líquido. Outros métodos, tais como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectrometria de massa (MS), podem também ser usados. Estes são particularmente úteis para identificar e quantificar os silicatos de pesos moleculares maiores, contidos no produto de reação e no solvente de reação. Os dados sobre a composição e o peso do produto de reação e a fração de silício em cada um dos componentes são usados para calcular a conversão de silício.

A gravimetria e a espectroscopia de absorção atômica são métodos adequados para quantificar o teor de silício do solvente de reação. Os procedimentos analíticos adequados incluem aqueles dados em *The Analytical Chemistry of Silicones, Chapter 8, A. L. Smith, Ed., Wiley & Sons Inc., NY, 1991*. Os silicatos solúveis retidos no solvente de reação são um indicador da proporção até a qual tenham ocorrido

as reações laterais, tais como aquelas nas equações 6 - 8. Todas estas reações dependem da presença de água, a qual é formada, por exemplo, através da reação das equações 3 - 5 e 10. Os géis e os silicatos solúveis contidos no solvente de reação podem ser removidos de acordo com os métodos divulgados nas Patentes U.S. Nºs 5.166.384, 6.090.956 e 6.166.237, cujos conteúdos inteiros são incorporados por referência neste documento.

As reações podem ser corridas em um modo em batelada, semicontínuo ou contínuo. Na operação em batelada, uma única adição de silício e precursor para catalisador de cobre é feita ao reator, no início, e o álcool é adicionado contínua ou intermitentemente, até que o silício seja inteiramente reagido, ou reagido até um grau de conversão desejado. Na operação contínua, o silício e o catalisador de cobre são adicionados ao reator inicialmente e, após isso, para manter o teor de sólidos da pasta dentro dos limites desejados. O modo em batelada é ilustrado na Patente U.S. Nº 4.727.173 e o modo contínuo na Patente U.S. Nº 5.084.590, os conteúdos inteiros de ambas sendo incorporados por referência neste documento. No modo semicontínuo, silício e precursor para catalisador de cobre adicionais são introduzidos no reator durante, ou no término de, uma reação em batelada. Com isso, são feitas adições múltiplas de silício e catalisador de cobre a uma única carga de solvente (ver os Exemplos 6 e 7 da Patente U.S. Nº 4.727.173). As adições são tipicamente feitas dirigidas para o final do período de estado estacionário de cada carga. O fluxo de álcool é normalmente

interrompido enquanto as adições são feitas. Após uma série de tais adições, o teor de tetraalcoxissilano do produto bruto aumenta até mais do que cerca de 6 por cento em peso e mesmo até tão alto quanto cerca de 12 por cento em peso. Devido ao acúmulo de silicatos condensados no solvente, tanto a sua viscosidade quanto a capacidade de formar espuma aumentam. É desejável que o teor de tetraalcoxissilano permaneça menor do que cerca de 6 por cento em peso através do término de pelo menos 3 adições de silício, e preferivelmente através de pelo menos 6 adições. Este objetivo pode ser atingido com o uso dos compostos de fósforo orgânicos e inorgânicos particulares, descritos nas partes que se seguem.

As Patentes U.S. Nºs 4.727.173 e 5.728.858 divulgam processos para a Síntese Direta de trimetoxissilano, onde uma seletividade de produto > 16, taxas de 5 - 10 por cento de conversão de silício por hora e uma conversão global de silício > 85 por cento são atingíveis em um modo reproduzível a 220 - 280°C. Estes processos empregam o hidróxido de cobre como precursor para catalisador. Nas reações em batelada, existe uma região de estado estacionário a partir de cerca de 10 por cento em peso de conversão de silício até cerca de 70 por cento em peso de conversão de silício, durante a qual o teor de trimetoxissilano na mistura de reação é aproximadamente constante e geralmente > 85 por cento em peso e a seletividade > 20. Entretanto, nem todo hidróxido de cobre produz este perfil. Alguns proporcionam uma atividade ou seletividade insatisfatória, enquanto outros proporcionam boas taxas e baixa seletividade. Uma característica

comumente observada dos hidróxidos de cobre precários é a alta formação de tetrametoxissilano (7 - 30 por cento em peso) durante a fase inicial (até cerca de 30 por cento de conversão de silício) da reação.

5 Quando a Síntese Direta for conduzida de acordo com a presente invenção, os trialcoxissilanos compreendem pelo menos cerca de 80 por cento em peso, preferivelmente pelo menos cerca de 85 por cento em peso, dos produtos de reação líquidos. Os níveis típicos dos silicatos de alquila,
10 Si(OR)_4 , são menos do que 7 por cento em peso e preferivelmente menos do que cerca de 6 por cento em peso. Os compostos $(\text{RO})_2\text{SiH}_2$, RSiH(OR)_2 e RSi(OR)_3 são individualmente menos do que cerca de 3 por cento em peso e preferivelmente menos do que cerca de 1 por cento em peso. Os silicatos condensados
15 são no máximo cerca de 5 por cento em peso e preferivelmente menos do que cerca de 0,5 por cento em peso. Além das faixas de porcentagem precedentes, a seletividade para os trialcoxissilanos desejados pode também ser expressa como a razão gravimétrica, $\text{HSi(OR)}_3/\text{Si(OR)}_4$. Pelo processo desta
20 invenção, esta razão é pelo menos cerca de 16 quando computada durante o curso total de uma reação. Este valor global é também referido neste documento como a seletividade de produto para distingui-la da seletividade das amostras individuais tiradas durante o curso de uma reação. Ela é preferivelmente pelo menos cerca de 18 e pode atingir valores
25 maiores do que 30 durante a fase em estado estacionário da reação.

A taxa de reação é tipicamente expressa como a conversão de silício por unidade de tempo, porém ela pode também ser expressa como a conversão de álcool por unidade de tempo ou como o rendimento por espaço de tempo (rendimento de produto por unidade de peso de matéria-prima por unidade de tempo). É desejável ter taxas de reação que proporcionem um bom equilíbrio entre a formação de produto e a remoção de calor (controle da temperatura) do reator. As taxas maiores do que cerca de 4 por cento em peso de conversão de silício por hora, preferivelmente de cerca de 5 - 20 por cento de conversão de silício por hora, são desejadas e obteníveis com o processo desta invenção. É também desejável que o tempo de indução, i.e., o intervalo entre o início da reação e a obtenção tanto da taxa em estado estacionário quanto da composição de produto, seja breve, preferivelmente menos do que cerca de 4 horas e mais preferivelmente menos do que cerca de 1 hora. Durante este tempo, a quantidade máxima de silício consumido normalmente será cerca de 15 por cento em peso e vantajosamente será menos do que cerca de 10 por cento em peso.

A estabilidade da reação é a conservação da taxa e da seletividade desejáveis até que todo o silício seja consumido, ou seja consumido até um critério predeterminado. Assim, o grau de conversão de silício é um indicador quantitativo da estabilidade da reação. As conversões de silício maiores do que cerca de 70 por cento em peso, vantajosamente maiores do que cerca de 85 por cento em peso e, melhor ainda, maiores do que cerca de 90 por cento em peso, são desejáveis

e podem ser atingidas de modo seguro pelo processo desta invenção. A presente invenção também inclui o uso de fosfatos orgânicos e inorgânicos para obter perfis de reação de Si(OR)_4 (gráfico de concentração de Si(OR)_4 na mistura de produtos versus tempo de reação, álcool alimentado ou conversão de silício) que permaneçam em valores mínimos por períodos mais longos, em comparação com os controles.

A. Catalisador de Síntese Direta e Precursores Para Ele

O cobre e os compostos contendo cobre, úteis como materiais de partida para ativar o silício para as reações diretas com um álcool, não são, eles próprios, os catalisadores reais para o processo de Síntese Direta. Quando uma pasta compreendendo cobre e/ou um composto contendo cobre, silício e um solvente de reação termicamente estável for aquecida, o cobre/composto contendo cobre, e o silício interagem para produzir o catalisador real que reage com o álcool. É aceito geralmente que os catalisadores reais são pelo menos ligas de cobre-silício, intermetálicos e/ou soluções de sólidos formadas pela difusão do cobre no silício ou pela reação de cobre/compostos contendo cobre com o silício. Assim, as matérias-primas contendo cobre são precursores para catalisadores de cobre e serão assim descritas neste documento.

O cobre, o óxido de cobre (I), o óxido de cobre (II), o cloreto de cobre (I), o cloreto de cobre (II), o hidróxido de cobre (II), os óxidos hidratados mistos (por exemplo, $3\text{CuO} \cdot \text{Cu(OH)}_2$), o carbonato de cobre básico (Cu

CO₃.Cu(OH)₂), os carboxilatos de cobre, os alcóxidos de cobre, os silóxidos de cobre (por exemplo, [CuOSiR'₃]₄, R' = metila, etila, butila, fenila, outros grupos hidrocarbila lineares e ramificados) e as suas misturas são fontes de cobre, as quais podem ser usadas para ativar o silício para a Síntese Direta de trialcoxissilanos. Todas as formas polimórficas do hidróxido de cobre (II), particularmente os polimorfos cúbicos e ortorrômbicos, são precursores para catalisadores úteis para realizar o processo de Síntese Direta da presente invenção.

Em uma modalidade, o hidróxido de cobre (II) tem um teor de cobre de cerca de 54 - 62 por cento em peso e uma densidade aparente de cerca de 170 - 230 kg/m³. Também são preferidos aqueles hidróxidos de cobre preparados pelas divulgações das Patentes U.S. N^{os} 1.800.828, 1.867.357, 2.525.242, 2.666.688, Re 24.324, 2.924.505, 3.194.749, 3.428.731, 4.490.337, 4.808.406; e do Pedido de Patente U.S. 2002/0136685, cujos conteúdos inteiros são incorporados por referência neste documento. Os hidróxidos de cobre preparados a partir de sulfato de cobre, fosfatos de metais alcalinos e hidróxidos de metais alcalinos são vantajosamente empregados neste documento. Os promotores de fosfato podem ser adicionados aos hidróxidos de cobre preparados a partir de cloreto de cobre ou com o uso de amônia para capacitá-los a satisfazer os critérios de desempenho da Síntese Direta desta invenção.

Os precursores para catalisadores de cobre com tamanhos de partículas variando de cerca de 1 a cerca de 10

micrômetros são efetivos no processo da presente invenção. Entretanto, os precursores de tamanho nano podem ser ainda mais efetivos. As partículas com tamanho de nanômetro têm diâmetros na faixa de cerca de 1 nanômetro (10^{-9} metros) a
5 cerca de 100 nanômetros (10^{-7} metros). Estes materiais são também descritos na técnica anterior como nanoestruturados, nanocristalinos, de tamanho nano, nanoescalas, ultrafinos ou superfinos. As suas estruturas e as altas razões de superfície para volume os tornam especialmente desejáveis em aplicações catalíticas, eletrônicas, magnéticas e de revestimen-
10 to (pigmentos). Quando comparadas com os catalisadores de cobre convencionais para a Síntese Direta de trialcoxissilanos, as partículas de tamanho de nanômetro são 10 a 100 vezes menores no diâmetro. As fontes de cobre de tamanho nano
15 são particularmente vantajosas para uso neste documento. Em uma primeira modalidade, os precursores de tamanho nano têm tamanhos de partícula de cerca de 0,1 a cerca de 600 nanômetros, em uma segunda modalidade de cerca de 0,1 a cerca de 500 nanômetros e em uma terceira modalidade de cerca de 0,1
20 a cerca de 100 nanômetros. A preparação de cobre, cloreto de cobre (I), óxido de cobre (I), óxido de cobre (II) e outros precursores para catalisadores de tamanho nano relevantes para a presente invenção é divulgada nos pedidos de patentes publicados U.S. 2003/0051580 e 2004/0009117, cujos conteúdos
25 inteiros são incorporados por referência neste documento. Diversos outros métodos físicos e químicos são conhecidos na técnica para a preparação de cobre e compostos de cobre de tamanho nano.

Os precursores para catalisadores de cobre para uso na presente invenção são vantajosamente anidros, porém um material contendo água accidental ou água de hidratação é também utilizável. Se um precursor para catalisador de cobre hidratado for usado, deve ser feita uma estipulação no projeto do aparelho de evitar o contato da água formada durante sua desidratação e decomposição térmica com o produto de reação de trialcóxissilano. Adicionalmente, a introdução do reagente na pasta de reação deve ser retardada até que a desidratação e a decomposição térmica estejam completas. Isto é normalmente em temperaturas maiores do que 150 - 180°C, na pressão ambiente.

Além do tamanho de partícula e do teor de água, podem ser usados diversos outros critérios para caracterizar os precursores para catalisadores de cobre de tamanho nano desta invenção. A área de superfície BET dos precursores pode ser tão baixa quanto cerca de 0,1 m²/g. As áreas de superfície BET maiores do que cerca de 10 m²/g são preferidas e aquelas maiores do que cerca de 15 m²/g são particularmente preferidas.

Microimpurezas e matéria estranha podem estar presentes nos precursores para catalisadores de cobre de tamanho nano, dependendo do método e das condições de sua preparação. Assim, quantidades mínimas de alumínio, bário, cálcio, cromo, ferro, chumbo, magnésio, manganês, níquel, fósforo, sódio, estanho e zinco podem estar presentes no CuCl comercial, no Cu(OH)₂, no CuCO₃.Cu(OH)₂, e no 3CuO.Cu(OH)₂ e no cobre e nos óxidos de cobre de tamanho nano produzidos pelos

processos dos pedidos de patentes publicados antes mencionados sobre cobre e óxidos de cobre de tamanho nano (*loc. cit.*), bem como por aqueles das Patentes U.S. Nºs 4.539.041 e 5.759.230. As quantidades toleráveis e limitantes dos metais pertinentes são definidas abaixo. Polímeros, tensoativos e contaminação por boro podem estar presentes no cobre nanoparticulado, gerado por redução do boroidreto na presença de polímeros estabilizantes, ou em micelas invertidas e microemulsões.

10 O teor de zinco do precursor para catalisador de cobre é desejavelmente menos do que cerca de 2500 partes por milhão, preferivelmente menos do que cerca de 1500 partes por milhão e mais preferivelmente menos do que cerca de 750 partes por milhão. Com base no peso inicial do silício carregado para o reator, o teor de zinco da pasta de reação deve normalmente ser menos do que cerca de 100 partes por milhão, e preferivelmente menos do que cerca de 50 partes por milhão. O outro elemento mínimo que pode estar contido no precursor para catalisador é o chumbo (Pb). A sua concentração na pasta deve normalmente ser menos do que cerca de 50 partes por milhão.

Os precursores para catalisadores de cobre usados no processo de Síntese Direta desta invenção serão empregados em um nível que seja efetivo para catalisar a reação. Geralmente, uma quantidade efetiva varia de cerca de 0,01 a cerca de 5 partes por peso de precursor para catalisador por 100 partes em peso do metal silício. O menor tamanho de partícula e a maior área de superfície dos precursores para ca-

talizadores de cobre de tamanho nano, preferidos para uso na presente invenção, proporcionam maior dispersão das fases catalíticas reais sobre a superfície do silício. Assim sendo, o uso de precursores para catalisadores de cobre de tamanho nano em quantidades na parte inferior da faixa ampla é excepcionalmente efetivo em iniciar e manter a síntese seletiva de trialcoxissilanos. Assim, de cerca de 0,05 a cerca de 2 partes em peso do precursor para catalisador de cobre de tamanho nano por 100 partes em peso de silício é preferido e de cerca de 0,08 a cerca de 1 parte em peso por 100 partes em peso de silício é especialmente preferido. Expressa em termos de partes em peso de cobre por 100 partes em peso de silício, uma faixa efetiva é de cerca de 0,008 - 4,5 partes de cobre, a faixa preferida é de cerca de 0,03 - 1,8 parte de cobre e a faixa mais preferida é de cerca de 0,05 - 0,9 parte.

B. Promotor de Catalisador de Síntese Direta

Os aditivos que prolongam a conversão de silício em taxas de reação e seletividade para o trialcoxissilano e o alquildialcoxissilano desejáveis são referidos neste documento como "promotores". Os promotores permitem que a operação da Síntese Direta produza menos do que cerca de 6 por cento em peso de tetraalcoxissilano no modo em batelada, semicontínuo ou contínuo. Assim, os promotores contribuem para a manutenção da taxa e da seletividade desejáveis e aperfeiçoam a estabilidade da reação, porém, eles próprios, não são catalisadores para o processo de Síntese Direta.

Os compostos de fósforo orgânicos e inorgânicos contendo ligações de fósforo - oxigênio (P - O) são promotores efetivos para a Síntese Direta desta invenção. Estes compostos incluem os sais de fosfato, os ésteres de fosfato, os polifosfatos, os metafosfatos, os pirofosfatos, os fosfonatos e os fosfitos. As definições destas classes e a nomenclatura dos compostos de fósforo são apresentadas em D. E. C. Corbridge, *Studies in Inorganic Chemistry 10: Phosphorus* (4ª edição), Elsevier, Amsterdã, 1990, capítulos 3 e 4. Os fosfatos, os fosfitos, e os fosfonatos são as classes preferidas de promotores para a prática desta invenção.

Os compostos que contêm íons PO_4^{3-} distintos são os ortofosfatos. Os pirofosfatos (difosfatos) contêm o ânion $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$. O $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ocorre nos trifosfatos (também chamados tripolifosfatos) e o $\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+4}^{(n+3)-}$ nos polifosfatos ($n \geq 4$). Os metafosfatos contêm as unidades cíclicas, $\text{P}_x\text{O}_{3x}^{x-}$, em que x é maior do que, ou igual a, 3. São típicos destes ânions de metafosfato o $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, o $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$ e o $\text{P}_8\text{O}_{24}^{8-}$. Em uma modalidade, os ortofosfatos de cobre, o pirofosfato de cobre e o metafosfato de cobre são usados como os promotores desta invenção.

Os fosfatos inorgânicos são promotores efetivos da estabilidade da reação na Síntese Direta de trialcoxissilanos. Os ortofosfatos de cobre, os metafosfatos de cobre, o pirofosfato de cobre e os polifosfatos de cobre são altamente efetivos. Os exemplos de fosfatos de cobre úteis incluem aqueles apresentados na Tabela 1, *infra*. O(s) promotor(es) de fosfato de cobre selecionado(s) pode(m) ser adicionado(s)

ao reator individualmente ou em combinação com os precursores para catalisadores de cobre. Os promotores podem também ser gerados *in situ* no reator de Síntese Direta a partir da reação de um precursor para catalisador de cobre e um fosfato de metal alcalino.

Os promotores de fosfato sólidos podem ser anidros ou hidratados e são vantajosamente anidros. Os tamanhos de partículas podem variar de entre cerca de 10 micrômetros a cerca de 0,1 nanômetro. Em uma modalidade, o tamanho de partícula do promotor é menos do que cerca de 5 micrômetros e em uma outra modalidade é de cerca de 1 e cerca de 600 nanômetros. Os tamanhos de partículas nesta modalidade podem ser considerados como de tamanho nano. Uma síntese representativa de fosfatos de cobre de tamanho nano é descrita no Bulletin of Materials Science, Vol. 22, págs. 335 - 339 (1999), cujos conteúdos inteiros são incorporados por referência neste documento.

TABELA 1: PROMOTORES DE FOSFATO DE COBRE

NOME COMUM	FÓRMULA	RAZÃO DE (Cu/P)	OUTRO(S) NOME(S)
Ortofosfato de cobre	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$(3/2) = 1,5$	
Fosfato de cobre básico	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$(4/2) = 2,0$	Libetenita
Fosfato de cobre básico	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $2\text{Cu}(\text{OH})_2$	$(5/2) = 2,5$	Pseudomalaquita, Reichenbaquita, Ludjibaíta

Fosfato de cobre básico	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $3\text{Cu}(\text{OH})_2$	$(6/2) = 3,0$	Cornetita
Pirofosfato de cobre	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$(2/2) = 1,0$	
Polifosfato de cobre	$\text{Cu}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$	$(5/6) = 0,83$	
	CuMPO_4 (M = NH_4 , H, metais alcali- nos)	$(1/1) = 1,0$	
Metafosfato de cobre	$\text{Cu}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$	$(3/6) = 0,5$	

Os ésteres de fosfato são compostos de fósforo orgânicos pentavalentes de fórmulas gerais $(\text{RO})_n(\text{OH})_{3-n}\text{PO}$, em que R é alquila de $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$, arila, cicloalifático, ou alcarila e n é um número inteiro de 0 a 3, inclusive. Os triésteres, $(\text{RO})_3\text{PO}$, são promotores altamente efetivos. Os exemplos incluem $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO}$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$. O $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, o $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ e o $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{PO}$ são especialmente vantajosos para uso neste documento. Nas fórmulas acima descritas, R pode também conter grupos funcionais que não interferirão significativamente com a conduta da Síntese Direta de trialcoxissilanos desejada. Assim, R pode conter grupos oxialquileno e ligações éter $(-\text{C}-\text{O}-\text{C}-)$. Os exemplos adequados são $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ e $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ e $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CHOCH}_3)_b\text{O}]_3\text{PO}$, onde $a = 0 - 30$, inclusive, e $b = 0 - 30$, inclusive.

O grupo oxialquileno fosforilado pode ser parte de uma composição de copolímero, tal como quaisquer daquelas divulgadas na Patente U.S. Nº 5.149.765 e vendidas por SILTECH Corp. sob o nome comercial SILPHOS®. Os exemplos adequados podem ser representados pelas fórmulas gerais $MD_xD^*_yM$ e $M^*D_uD^*_vM^*$, em que $M = (CH_3)_3SiO_{1/2}$, $D = (CH_3)_2SiO_{2/2}$, $D^* = CH_3SiZO_{2/2}$ e $M^* = Z(CH_3)_2SiO_{1/2}$, em que Z é um grupo oxialquileno fosforilado, u, x e y são individualmente maiores do que zero e v é maior do que, ou igual a, zero. Os exemplos incluem $MD_{44}D^*_4M$, em que Z é $-(CH_2)_3(C_2H_4O)_{11,5}CH_2OP(OH)_2O$, e $M^*D_6D^*_3M^*$, em que Z é $-(CH_2)_3(C_2H_4O)_{8,5}CH_2OP(OH)_2O$.

Os copolímeros de silicato - fosfato do tipo $(RO-Si)_w(R'OP=O)_z$, em que R e R' são individualmente grupos alquila de C1 a C20, arila, cicloalifáticos, ou alcarila e w e z são números positivos, são também promotores de fosfato efetivos da presente invenção. Os exemplos adequados são $(CH_3OSi)_w(CH_3OP=O)_z$ e $(C_2H_5OSi)_w(C_2H_5OP=O)_z$, em que w e z são, cada um, amplamente 0,5 - 25 e w é preferivelmente 5 - 20 e z é preferivelmente 1 - 5.

Os compostos da fórmula geral, $(RO)_3Si(CH_2)_q(R'O)_2P=O$, contendo porções alcoxissilano e fosfato de alquila, são também promotores efetivos. R e R' têm o mesmo significado como definido para os copolímeros de silicato - fosfato. O número inteiro, q, tem valores de 1 a 8 e é preferivelmente 1 a 4, inclusive. O $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3(C_2H_5O)_2P=O$ e o $(CH_3O)_3SiCH_2(CH_3O)_2P=O$ são exemplos típicos destes promotores.

Os organofosfatos derivados de glicerol, manitol, inositol, galactitol, sorbitol e outros álcoois poliídricos e açúcares são também promotores dentro do escopo da presente invenção. Os exemplos adequados incluem os fosfatos de

5 glicerila, tais como $\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2$ e $(\text{HO})_2\text{P(O)OCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2$, e o ácido fítico, o éster de ácido hexafosfórico de *mio*-inositol.

Os organofosfitos são também úteis como promotores no processo de Síntese Direta desta invenção. Eles são compostos tervalentes de fórmulas gerais, $(\text{RO})_n\text{P(OH)}_{3-n}$, em que

10 R é grupo alifático de C1 a C20, cicloalifático, arila, alcarila ou oxialquileno. O $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, o $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}$ e o $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_3\text{P}$ são exemplos adequados de triorganofosfitos. Os diorganofosfitos, $(\text{RO})_2\text{POH}$, existem principalmente como o

15 fosfonato tautomérico, $(\text{RO})_2\text{HPO}$. Os exemplos efetivos na prática desta invenção são $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HPO}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{HPO}$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{HPO}$, $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{HPO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{HPO}$ e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{HPO}$.

Os ésteres de difosfatos de fórmula geral, $(\text{RO})_m\text{P}_2\text{O}_3(\text{OH})_{4-m}$, em que $m \geq 2$, são também promotores efetivos.

20 R tem o mesmo significado como aqui antes definido. A metila, a etila, a butila e a octila são preferidas.

Os promotores de fosfato líquidos e sólidos podem ser adicionados ao reator no início da reação, ou intermitente ou continuamente durante o processo. O promotor pode

25 ser introduzido separadamente ou misturado com a corrente de álcool, o solvente, ou o silício e as fontes de cobre, dependendo de considerações tais como a forma física, o ponto de ebulição, o custo, o manuseio, a conveniência, a seguran-

ça, e similares. As misturas de promotores podem ser empregadas para promover efetivamente a estabilidade da reação. Por exemplo, na Síntese Direta de trimetoxissilano, o fosfato de cobre pode ser adicionado (sozinho ou combinado com o precursor para catalisador de cobre), juntamente com o fosfato de trimetila (injetado separadamente ou contido no solvente ou na alimentação de metanol). O uso de ambos os promotores foi verificado diminuir a formação de Si(OR)_4 até menos do que cerca de 4 por cento em peso da mistura de reação e proporcionar mais do que 90 por cento em peso de HSi(OR)_3 .

Os promotores usados no Processo Direto desta invenção vantajosamente estarão presentes em uma quantidade efetiva para manter a formação de Si(OR)_4 abaixo de cerca de 6 por cento em peso, bem como a formação de HSi(OR)_3 maior do que cerca de 85 por cento em peso e estender a conversão de silício para além de cerca de 88 por cento em peso em taxas de reação desejáveis. Geralmente, a quantidade ótima de promotor para um dado processo é determinada por fatores tais como o trialcóxissilano específico que está sendo sintetizado, a forma física do promotor de fosfato, o tamanho de partícula do promotor (se sólido), o ponto de ebulição e a atividade de superfície do composto de fósforo orgânico (se líquido) e a facilidade de formação de um organofosfato, organofosfonato ou organofosfito a partir de um fosfato inorgânico e um álcool, sob as condições de reação. Para a Síntese Direta de trimetoxissilano, o uso efetivo de fosfatos inorgânicos, tais como os fosfatos de cobre, é típica-

mente de cerca de 3 - 30 por cento em peso, e vantajosamente de cerca de 4 - 10 por cento em peso, com base no peso de precursor para catalisador de cobre carregado para a Síntese Direta. O uso com base no peso do silício carregado para o reator pode variar de cerca de 200 - 3000 partes por milhão e vantajosamente varia de cerca de 200 - 1500 partes por milhão. Com os organofosfatos líquidos, tais como o fosfato de trimetila, as faixas efetivas são geralmente de cerca de 100 - 1500 partes por milhão e vantajosamente de cerca de 100 - 800 partes por milhão, na mesma base.

C. Reagente de Metal de Silício para a Síntese Direta

O reagente de metal de silício usado no processo desta invenção pode ser qualquer grau comercialmente disponível de silício na forma particulada. Ele pode ser produzido por quaisquer dos métodos na prática corrente, tais como fundição, granulação em água, atomização e lixiviação com ácido. Estes métodos são mais completamente descritos em *Silicon for the Chemical Industry*, (H. Oye, e col., Editores), vol. I (págs. 39 -52), vol. II (págs. 55 - 80), vol. III (págs. 33 -56, 87- 94), Tapir Publishers, Norwegian Institute of Technology, nas Patentes U.S. N^{os} 5.258.053, 5.015.751, 5.094.832, 5.128.116, 4.539.194, 3.809.548 e 4.539.194, e nas Patentes Alemães N^{os} 3.403.091 e 3.343.406. Os tipos especiais de silício de grau químico contendo concentrações controladas de elementos de aliagem são também adequados, desde que o cobre não seja um dos elementos de aliagem e que os elementos de aliagem não sejam prejudiciais para a taxa,

a seletividade e a estabilidade do processo de Síntese Direta de trialcoxissilanos. O silício especial deste tipo é descrito nas Patentes U.S. Nºs 5.059.343, 5.714.131, 5.334.738 e 5.973.177, e nos Pedidos de Patentes Européias 0494837 e 0893448. Uma concentração típica de metal de silício comercial, útil nesta invenção, expressa em porcentagem em peso, é Si ~ 98,5%, Fe < 1 %, Al ~ 0,05 a 0,7 %, Ca ~ 0,001 a 0,1 %; Pb < 0,001 %, Água < 0,1 %. Geralmente, os tamanhos de partículas menores são preferidos pela facilidade de dispersão na pasta, pela reação mais rápida e pela minimização da erosão no reator. De preferência, não existe nenhuma partícula maior do que cerca de 500 micrômetros, de modo que a erosão no reator é minimizada. A peneiração do silício moído para regular o tamanho de partícula é opcional. Prefere-se uma distribuição de tamanho de partícula onde pelo menos cerca de 90 por cento em peso está entre cerca de 1 - 300 micrômetros. É especialmente preferida uma distribuição na qual pelo menos cerca de 90 por cento em peso das partículas de silício estão entre cerca de 20 - 200 micrômetros.

D. Reagente de Álcool para a Síntese Direta

Os reagentes de álcool que são úteis no processo desta invenção são aqueles da fórmula ROH, onde R é um grupo alquila contendo de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive. De preferência, R é um grupo alquila contendo de 1 a 3 átomos de carbono, inclusive. Os álcoois mais preferidos são o metanol e o etanol. Embora seja costumeiro utilizar um único álcool no processo de Síntese Direta, as misturas de dois ou

mais álcoois podem também ser usadas para preparar os tri-
coxissilanos com diferentes grupos alcóxi, ou para facilitar
a reação de um álcool menos reativo. Por exemplo, até cerca
de 5 por cento em peso de metanol pode ser adicionado ao e-
5 tanol para melhorar a taxa e a estabilidade da Síntese Dire-
ta de trietoxissilano. Alternativamente, a reação pode ser
iniciada com um álcool e continuada com um outro, ou com uma
mistura. Assim, o silício ativado com cobre, preparado com
os precursores para catalisadores de cobre de tamanho nano
10 de acordo com a presente invenção, pode ser reagido inicial-
mente com o metanol e posteriormente com o etanol. É prefe-
rível que o álcool seja anidro. Entretanto, algum teor de
água, p.ex., de até cerca de 0,1 por cento em peso, pode
normalmente ser tolerado, sem perda significativa de seleti-
15 vidade, reatividade e estabilidade.

Geralmente, o processo de Síntese Direta é reali-
zado em batelada em uma pasta e o álcool alimentado à pasta
como um gás ou líquido. A introdução gasosa é preferida. Po-
de ser observado um período de indução durando de alguns mi-
20 nutos até cerca de cinco horas. A taxa de alimentação de ál-
cool inicial é opcionalmente controlada em um nível baixo e
aumentada após o período de indução. Similarmente, a taxa de
alimentação de álcool é opcionalmente reduzida após uma con-
versão de silício de aproximadamente 70 por cento em peso,
25 para minimizar a formação de tetraalcoxissilanos. Geralmente,
assim que a reação estiver correndo, a taxa de alimentação
de álcool pode ser ajustada para proporcionar o nível dese-
jado de conversão de álcool. Alguém versado na técnica pode

prontamente ajustar a taxa de alimentação em uma dada corrida de reação monitorando-se a composição de produto. Se a taxa de alimentação for muito alta, a corrente de produto conterà uma proporção maior de álcool não reagido.

5 E. Solvente para a Síntese Direta

Os solventes para o processo de Síntese Direta em fase de lama de trialcoxissilanos mantêm o silício ativado com cobre em um estado bem disperso e facilitam tanto a transferência de massa do álcool para locais catalíticos quanto a transferência de calor entre os sólidos reagentes e o reator. Os solventes úteis no processo desta invenção são compostos termicamente estáveis ou misturas que não se degradam sob as condições de ativação e reação. Estruturalmente, tais solventes podem ser parafinas lineares ou ramificadas, naftenos, benzenos alquilados, éteres aromáticos, hidrocarbonetos poliaromáticos, e similares. Neste último caso, os anéis aromáticos podem ser fundidos conjuntamente, como no naftaleno, fenantreno, antraceno e derivados de fluoreno. Eles podem ser unidos por ligações simples de carbono - carbono, como nos derivados de bifenila ou terfenila, ou eles podem ser unidos por grupos alquila de ligação em ponte, como nos difeniletanos e tetrafenilbutanos. Uma classe de solventes preferidos é os solventes orgânicos estáveis em altas temperaturas, tipicamente usados como meios de troca de calor. Os exemplos incluem THERMINOL® 59, THERMINOL® 60, THERMINOL® 66, DOWTHERM® HT, MARLOTHERM® S, MARLOTHERM® L, éter difenílico, difenila e terfenila e seus derivados al-

10
15
20
25

quilados com pontos de ebulição normais maiores do que cerca de 250°C.

O THERMINOL® é o nome comercial da Monsanto Company para os fluidos de transferência de calor. O THERMINOL® 59 é uma mistura de compostos aromáticos substituídos com alquila recomendados para uso entre -45 a 315°C. O THERMINOL® 60 é uma mistura de compostos poliaromáticos com um peso molecular médio de 250. A sua faixa ótima de temperaturas é de -45° a 315°C. O THERMINOL® 66 e o DOWTHERM® HT são misturas de terfenilas hidrogenadas com um peso molecular médio de 240. O limite máximo de temperatura é cerca de 370°C. O THERMINOL® 59, o THERMINOL® 66 e o DOWTHERM® HT são os solventes preferidos desta invenção. Os fluidos DOWTHERM® são produzidos pela Dow Chemical Company.

O MARLOTHERM® é o nome comercial da Hüls AG para os seus fluidos de transferência de calor. O MARLOTHERM® S é uma mistura de dibenzilbenzenos isoméricos. O MARLOTHERM® L é uma mistura de benzil toluenos isoméricos. Ambos podem ser usados em temperaturas até cerca de 350°C. Ambos são solventes preferidos para a presente invenção.

Os benzenos alquilados adequados para a prática do presente processo de Síntese Direta são o dodecilbenzeno, o tridecilbenzeno, o tetradecilbenzeno e as suas misturas, tais como são vendidos pela Vista Chemical Company sob o nome comercial NALKYLENE®, e pela Condea Augusta s.p.a. sob os nomes comerciais ISORCHEM® e SIRENE®. O NALKYLENE® 550BL, o NALKYLENE® 550L, NALKYLENE® 500, o NALKYLENE® 501, o NALKYLENE® 600L e o NALKYLENE® V-7050 são solventes de rea-

ção particularmente preferidos para uso com os precursores de CuCl de tamanho nano. Com o cobre de tamanho nano e os óxidos de cobre de tamanho nano, os solventes de benzeno alquilado proporcionam uma estabilidade de reação e seletividade para o trialcoxissilanos melhores, quando usados em temperaturas entre 180 - 220°C.

Os naftenos são cicloparafinas. Eles são componentes de óleos minerais brancos, destilados de petróleo e alguns combustíveis. Os óleos minerais brancos e os destilados de petróleo também contêm parafinas normais e ramificadas (ver A. Debska-Chwaja, e col., *Soap, Cosmetics and Chemical Specialties*, (Nov. de 1994), págs. 48 - 52; *ibid.*, (Mar. de 1995) págs. 64 - 70). Os exemplos úteis de produtos comerciais contendo naftenos e parafinas, e úteis como solventes de reação para esta invenção, são os óleos minerais brancos, CARNATION 70, KAYDOL, LP-100 e LP-350, e os destilados de petróleo, PD- 23, PD-25 e PD-28, todos os quais são vendidos pela Crompton Corporation sob o nome comercial WITCO. Os outros exemplos de naftenos úteis como solventes de reação são o butilcicloexano, o decaidro-naftaleno, o peridroantraceno, o peridrofenantreno, o peridrofluoreno e os seus derivados alquilados, a bicicloexila, a peridroterfenila, a peridrobinaftila e os seus derivados alquilados.

As misturas de benzenos alquilados, naftenos e parafinas normais e ramificadas com os hidrocarbonetos poliaromáticos são também úteis como solventes de reação para a presente invenção.

Os solventes usados podem ser tratados com ácido bórico e boratos, conforme descrito na Patente U.S. Nº 5.166.384, ou ácido fórmico, conforme divulgado na Patente U.S. Nº 6.090.965, ou por hidrólise térmica, conforme divulgado na Patente U.S. Nº 6.166.237, e reutilizados em reações de Síntese Direta de trialcoxissilanos subseqüentes. Estas divulgações são incorporadas em sua totalidade por referência neste documento.

O metal de silício, o precursor para catalisador de cobre, o promotor e o solvente podem ser adicionados juntos no reator, em qualquer ordem. O solvente está presente em uma quantidade suficiente para dispersar os reagentes sólidos e gasosos homogeneamente. Em geral, as reações são iniciadas com o solvente e os sólidos em uma razão gravimétrica entre cerca de 1:2 e cerca de 4:1, preferivelmente cerca de 1:1 a cerca de 2:1. Entretanto, à medida que o silício é consumido durante a Síntese Direta em batelada, a razão de solvente para sólidos aumentará. A razão pode ser mantida dentro de limites estreitos da faixa preferida para as reações contínuas.

F. Condições de Ativação de Cobre - Silício

A ativação é o processo de incorporar o catalisador, e se desejado, outros agentes auxiliares, no reagente de metal de silício para torná-lo reativo com o álcool. A ativação pode ser efetuada no mesmo reator usado para a Síntese Direta ou em um reator separado. Neste último caso, o silício ativado é típica e desejavelmente transportado para o reator de síntese em uma atmosfera não oxidante, anidra.

Prefere-se especialmente o transporte do silício ativado como uma pasta no solvente de reação.

A ativação dos precursores para catalisadores de cobre e do silício em um reator de lama pode geralmente ser
5 efetuada em torno de 20 - 400°C, preferivelmente entre cerca de 150 - 300°C, com misturas contendo de cerca de 0,01 - 50 por cento em peso de cobre em relação ao silício. O promotor contendo o fósforo está opcionalmente presente durante a ativação. Em uma modalidade, a pasta agitada é aquecida para
10 cerca de 200 - 300°C em uma atmosfera de gás inerte (por exemplo, o nitrogênio ou o argônio), por cerca de 0,01 - 24 horas, antes da injeção do reagente de álcool. O tempo e a temperatura devem ser suficientes para efetuar a ativação efetiva de cobre - silício e evitar a perda significativa de
15 seletividade para triálcoxissilano, e/ou a formação de hidrocarbonetos e água durante a Síntese Direta. Não é necessário que todo o silício esteja presente durante a etapa de ativação. Por exemplo, uma parte do silício a ser usado e todo o precursor para catalisador de cobre podem ser ativados
20 no solvente de reação e o silício restante adicionado após isso.

Alternativamente, o álcool, opcionalmente misturado com gás inerte, é introduzido na pasta agitada de precursor para catalisador de cobre, promotor, silício e solvente
25 de reação, durante o aquecimento. A reação decorre para além da temperatura mínima, tipicamente maior do que 180°C, na pressão atmosférica. De preferência, o vapor de álcool é

introduzido em uma pasta agitada após a temperatura ser maior do que, ou igual a, cerca de 180°C.

A ativação das misturas compreendendo silício e precursores para catalisadores de cobre pode produzir água, aldeídos, monóxido de carbono, HCl, tetracloreto de silício e outros compostos, dependendo do precursor para catalisador de cobre específico carregado. Estes compostos são preferivelmente volatilizados e estão ausentes antes do início da Síntese Direta dos trialcoxissilanos. Se eles estiverem presentes no reator de síntese ou no vaso de retenção de produto, eles podem contribuir para a formação de gel, a seletividade de reação insatisfatória e a recuperação reduzida de trialcoxissilanos. Quando o CuCl ou outro precursor de cobre contendo halogênio for usado, deve ser feita uma estipulação de proteger o reator e o equipamento auxiliar da corrosão.

G. Condições de Reação

Os projetos, as descrições e as considerações operacionais pertinentes aos reatores de três fases estão contidos na monografia, nos artigos e nas patentes a seguir:

A. Ramachandran e R. V. Chaudhari, *Three Phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publishers, NY, 1983

N. Gartsman, e col., *International Chemical Engineering*, vol. 17 (1977) págs. 697-702

H. Ying, e col., *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design & Development*, vol. 19 (1980) págs. 635-638

N. Satterfield, e col., *Chemical Engineering Science*, vol. 35 (1980) págs. 195-202

M. Boxall, e col, *Journal of Metals*, (Agosto de 1984) págs. 58-61

5 Patente U.S. Nº 4.328.175

Os reatores podem ser operados em um modo em batelada, semicontínuo ou contínuo. Na operação em batelada, uma única adição de silício e catalisador de cobre é feita ao reator, no início, e o álcool é adicionado contínua, ou intermitentemente, até que o silício seja completamente reagido, ou reagido até um grau de conversão desejado. Na operação contínua, o silício e o catalisador de cobre são adicionados ao reator inicialmente e, após isso, para manter o teor de sólidos da pasta dentro dos limites desejados. O modo em batelada é ilustrado na Patente U.S. Nº 4.727.173 e o modo contínuo na Patente U.S. Nº 5.084.590. Ambas estas patentes são incorporadas em sua totalidade por referência neste documento.

Em sua forma preferida de acordo com a presente invenção, a Síntese Direta de trialcoxissilanos é conduzida em um reator de lama continuamente agitado, contendo solvente termicamente estável, silício, precursor para catalisador de cobre, promotor contendo fósforo e agentes de controle de espuma, em contato com o vapor de álcool. O número e o tipo de impulsores são selecionados para proporcionar uma suspensão de sólidos, uma dispersão de gás e uma transferência de massa de álcool para o silício ativado por cobre efetivas. O reator pode ter um único bocal ou múltiplos bocais para a

introdução do álcool gasoso. Um meio de adição contínua ou intermitente de promotor, mistura de precursor para catalisador de cobre - silício, ou de silício, também é proporcionado. Os meios para a remoção contínua e a recuperação dos produtos de reação voláteis e álcool não-reagido são também desejavelmente proporcionados. A separação e a purificação dos produtos de trialcoxissilano são efetuadas otimamente no modo divulgado nas Patentes U.S. Nºs 4.761.492 ou 4.999.446, cujos conteúdos de ambas são incorporados em sua totalidade por referência neste documento.

Quando a carga inicial de silício e precursor para catalisador de cobre for ativada de acordo com o método da presente invenção, a Síntese Direta em fase de lama contínua dos trialcoxissilanos é continuada vantajosamente por adição somente de silício, ou de silício contendo menos precursor para catalisador de cobre e promotor contendo fósforo, do que aquele inicialmente adicionado. Neste modo, a concentração de cobre da pasta é controlada para minimizar a transformação do álcool em hidrocarbonetos e água (Equações 3 e 5 acima mencionadas). As desvantagens causadas pela água foram descritas acima.

A reação é geralmente conduzida em temperaturas acima de 150° C, porém abaixo de tal temperatura visto que degradaria ou decomporia os reagentes, o promotor, os solventes ou os produtos desejados. De preferência, a temperatura de reação é mantida em uma faixa de cerca de 200°C a cerca de 280° C. A reação do metanol com o silício ativado por cobre da presente invenção é preferivelmente operada em

torno de 220 - 270°C, e mais preferivelmente em torno de 230 - 260°C, enquanto que a reação do etanol é preferivelmente operada em torno de 200 - 240°C, e mais preferivelmente em torno de 205 - 230°C. A pressão na qual a reação é conduzida
5 pode ser variada de subatmosférica até superatmosférica. A pressão atmosférica é geralmente empregada na reação de metanol com silício ativado por cobre. As pressões na faixa de cerca de 101,325 - 506,625 kPa (1 - 5 atmosferas) são vantajosas para a taxa e a seletividade para trialcoxissilanos no
10 processo de Síntese Direta aqui contido.

De preferência, os conteúdos da mistura de reação são agitados para manter uma pasta bem misturada das partículas de silício ativadas com cobre, promotor e álcool gasoso no solvente. A linha de saída que carrega a mistura de
15 reação gasosa a partir do reator é preferivelmente bem isolada para assegurar que a trialcoxissilano não refluxe. O refluxo pode encorajar a reação consecutiva do trialcoxissilano com o álcool, resultando em perda do produto de trialcoxissilano desejado pela formação do tetraalcoxissilano.

20 A presença de álcool gasoso, gás hidrogênio e outros gases no reator pode ocasionalmente resultar na formação de espuma. Isto é indesejável, visto que pode resultar em perda de solvente, promotor e silício ativado com cobre do reator. A Patente U.S. Nº 5.783.720 indica que a adição
25 de agentes de controle de espuma, preferivelmente agentes de controle de espuma contendo silício, tais como SAG® 1000, SAG® 100, SAG® 47 da OSi Specialties, OEL AF 98/300 da Wacker-Chemie e FS 1265 da Dow Corning, neutralizará ou contro-

lará este problema. O SAG® 1000, o SAG® 100 e o SAG® 47 são composições compreendendo polidimetil-silicones e sílica. O FS 1265 e o OEL AF 98/300 contêm silicones fluorados, por exemplo, poli(trifluorpropilmetilsiloxanos). O agente de
5 controle de espuma deve ser durável, de modo tal que uma única adição no início de uma reação em batelada seja suficiente para evitar ou mitigar a formação de espuma até que todo o silício tenha sido consumido.

Em temperatura constante, a taxa de reação depende
10 criticamente da área de superfície e do tamanho de partícula do silício e do precursor para catalisador de cobre e da taxa de alimentação do álcool. Obtêm-se maiores taxas de reação em áreas de superfície maiores, tamanhos de partículas mais finos e taxas de alimentação de álcool maiores. Estes
15 parâmetros são selecionados de modo que seja obtida uma produção de produto segura, economicamente sustentável, sem ameaça para as pessoas, a propriedade e o ambiente. A desativação pode ser reduzida ou evitada e a estabilidade controlada por redução do fluxo de álcool durante o curso de uma
20 Síntese Direta de trietoxissilano. Este controle não somente diminui o álcool em excesso disponível para a desidrogenação e outras reações laterais, como também facilita a separação de produto na coluna de separação a jusante do reator.

A alta seletividade para triálcoxissilanos, as altas
25 taxas de reação e o desempenho estável são obtidos quando os precursores para catalisadores de cobre e os promotores contendo fósforo forem usados na presente invenção. Isto é particularmente desse modo quando o trimetoxissilano for

preparado pelo processo de Síntese Direta da presente invenção. De preferência, o precursor para catalisador de cobre é um hidróxido de cobre (II) com área de superfície maior do que 20 metros quadrados por grama, contendo 1,5 - 4,5 por cento em peso de fosfato como promotor. Pelos ensinamentos desta invenção, a razão gravimétrica de trialcoxissilano/tetraalcoxissilano é pelo menos 15, preferivelmente maior do que 17 e mais preferivelmente maior do que 20. Simultaneamente, a conversão de silício é maior do que 60 por cento, preferivelmente maior do que 70 por cento e mais preferivelmente maior do que 85 por cento, antes da taxa de reação e/ou da seletividade para trialcoxissilano caírem até níveis inaceitáveis. Todas estas características da presente invenção serão ilustradas abaixo, por exemplo.

15 G. Exemplos

Os Exemplos a seguir ilustram as modalidades preferidas da presente invenção. Estes não são pretendidos para limitar o escopo da invenção. De preferência, eles são apresentados meramente para facilitar a prática da invenção por aqueles de habilidade comum na técnica.

(A) Abreviações e Unidades Usadas

As abreviações usadas na apresentação dos dados dos exemplos ilustrativos são as seguintes:

ABREVIACÃO	SIGNIFICADO	ABREVIACÃO	SIGNIFICADO
TMS	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$	g	grama
TMOS	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	kg	quilograma
MeOH	CH_3OH	L	litro
SEL	$\text{HSi}(\text{OR})_3/\text{Si}(\text{OR})_4$	nm	nanômetro

min	minuto	μ	mícron
% de Si/h	Por cento de silício convertido por hora	m^2/g	metros quadrados por grama
% em peso	por cento em peso	rpm	revoluções por minuto
TH59	THERMINOL® 59	cm^{-1}	número de onda
ppm	Partes por milhão	Conv	Conversão
mL	Mililitro		

(2) Equipamento Usado

Um reator de lama de aço inoxidável, de três fases, de 8 litros, foi usado para os Exemplos ilustrativos apresentados aqui. Quatro chicanas de 1,27 cm de largura, 90°
5 espaçadas, foram afixadas à parede do reator. A agitação foi proporcionada por dois impulsores unidos a um eixo axial. O fundo era uma turbina Rushton de seis pás, 9,5 cm de diâmetro. Um propulsor marinho de três pás do mesmo diâmetro foi colocado 10 cm acima da turbina. Uma velocidade variável
10 forneceu energia para agitação. Uma camisa de aquecimento elétrica controlada por um aquecedor/controlador de temperatura foi usada para aquecer o reator. As conexões com válvulas estavam disponíveis no topo do reator para a união dos cilindros de aço inoxidável, os quais puderam ser usados para a injeção de aditivos (sob pressão de nitrogênio) no reator,
15 tor, ou a amostragem dos conteúdos do reator.

O metanol ou o etanol foi fornecido ao reator a partir de um recipiente de armazenagem de 1 L, via uma bomba

de laboratório FMI calibrada. Uma cano de aço inoxidável em espiral, 0,32 cm de diâmetro interno x 305 cm de comprimento, colocado em um banho de óleo de silicone de 4 L controlado em torno de 160°C, serviu como o vaporizador de álcool. A
5 linha de entrada do álcool entrou através do topo do reator. Ela foi seguida e controlada no calor a 120°C para impedir a condensação do vapor. O vapor de álcool foi injetado 2,5 cm a partir do fundo do reator e abaixo do nível da turbina de seis pás através de um único borrifador de ponta aguçada a
10 jusante (0,63 cm de diâmetro interno). Um medidor de pressão unido à linha de entrada de vapor de álcool deu as leituras mais altas quando o borrifador foi conectado. Álcool adicional foi fornecido ao recipiente de armazenagem durante um experimento, para manter um fluxo ininterrupto deste reagen-
15 te.

Os produtos de reação e o álcool não-reagido saíram do reator através de um tubo recheado de 76 cm x 3,8 cm de diâmetro interno, que serviu como separador de arrasto e coluna de destilação parcial para remover o solvente e os
20 silicatos de ebulição mais elevada da corrente de produto. O recheio eram selas cerâmicas e malha de aço inoxidável. Cinco termopares foram distribuídos ao longo do comprimento do tubo para registrar as temperaturas e indicar a formação de espumas. O termopar mais inferior estava nivelado com o topo
25 do reator. Conforme foi indicado aqui acima, a formação de espuma foi controlada pelo uso de FS 1265, AF 98/300 e SAG® 100. O cano flexível conectou a saída do separador de arrasto/coluna de destilação parcial à válvula de quatro passa-

gens que regula a amostragem e o fluxo de produto bruto às colunas de destilação.

Duas colunas de destilação Oldershaw de dez placas serviram para separar os produtos de reação líquidos e o álcool não-reagido dos gases. O efluente do reator foi admitido nas bandejas de topo da coluna inferior, que foi unida a um frasco de fundo redondo de 5 L, com 3 gargalos, suportado em uma camisa de aquecimento. Um condensador de refluxo controlado magneticamente e uma cabeça destilação com termopar tamparam a coluna superior. O condensador de refluxo e um outro condensador a jusante foram esfriados para -25°C por óleo de silicone circulante. Os gases não-condensados saíram do condensador através de um borbulhador com bloqueio de vapor para a coifa. O cano mais amplo foi empregado a jusante do borbulhador para evitar que as contrapressões estilhaçassem os artigos de vidro (colunas, condensadores e borbulhadores) ou causassem vazamentos nas uniões. Um orifício de amostragem de gás foi proporcionado em uma união em T a jusante do borbulhador. O fluxo de gás efluente foi diluído com nitrogênio antes de sua descarga para a coifa de laboratório. Um termopar foi colocado na segunda abertura do frasco com três gargalos e a entrada para uma bomba de laboratório FMI na outra. A bomba foi usada para transferir o produto líquido do frasco para os frascos de armazenagem de polietileno revestidos com Teflon. Todos os recipientes de vidro usados para armazenar ou amostrar o trimetoxissilano e o trietoxissilano foram lavados com HCl diluído, enxaguados

completamente com metanol (ou etanol) e secados em forno a 110°C, antes do uso.

A análise cromatográfica gasosa do produto de reação foi efetuada conforme descrito abaixo.

5 (3) Procedimento Geral de Ativação e Reação de Cobre Silício

Tipicamente, o reator foi carregado com solvente, silício, precursor para catalisador de cobre e agente de controle de espuma e então vedado. A razão de solvente para
10 silício era tipicamente 2: 1 ou 4:1. A pasta foi agitada a 670 - 900 rpm e o nitrogênio introduzido durante o aquecimento até a temperatura de reação desejada. Simultaneamente, o vaporizador de álcool e a entrada de alimentação foram aquecidos para 150 - 170°C e o refrigerante circulado através
15 do condensador de refluxo foi esfriado para ~-25°C. O fluxo de álcool para o reator foi iniciado quando todas as temperaturas fixadas foram obtidas. O fluxo de nitrogênio foi reduzido para ~ 50 ml/min durante a reação.

Assim que o fluxo de álcool estava em andamento, a
20 amostragem e a análise da corrente de gás de saída para o hidrogênio foram feitas a cada 10 - 30 minutos, até que uma composição estável fosse estabelecida. Isto indicava o final do período de indução. Então, a amostragem de gás foi feita a cada 30 minutos, para monitorar o hidrogênio e outros sub-
25 produtos não condensados. Durante o curso da reação, o fluxo de gás de saída total foi usado como um indicador aproximado da taxa de reação de acordo com a estequiometria da equação (1).

As amostras foram coletadas em recipientes previamente lavados com ácido, enxaguados com álcool, secados em forno, unidos na válvula de amostragem de quatro passagens, por 2 - 5 minutos a cada meia-hora. Os recipientes foram es-
5 friados em gelo seco durante a coleta de amostra. As amostras foram pesadas e analisadas por cromatografia gasosa. A maior parte do produto líquido foi condensada no frasco de três gargalos, que serviu como o reboiler, e transferida para a armazenagem. Todos estes dados foram usados para calcular a composição temporal da corrente de produto, a sua se-
10 letividade para triálcoxissilano, a taxa de reação e a conversão global de silício. Normalmente, as reações foram terminadas após > 85 % do silício carregado ao reator ter sido reagido. Em alguns casos, os términos foram feitos em con-
15 versões de silício mais baixas e mais altas, dependendo do objetivo do experimento. Os sólidos residuais da reação foram algumas vezes recuperados e pesados para calcular a conversão de silício.

As amostras de gases foram analisadas quanto ao
20 teor de hidrogênio, nitrogênio e hidrocarboneto (p.ex., metano, etano) em um cromatógrafo gasoso 5840 da Hewlett Packard, adaptado com uma coluna capilar de 30 m x 0,53 mm de diâmetro interno, GS-Molesieve (J & W Scientific, Folsom, CA), e detector de ionização de chama. O argônio foi o gás
25 carreador. A cromatografia gasosa-espectrometria de massa foi usada para analisar o éter dimetílico. As amostras líquidas contendo alcóxissilanos foram analisadas em um cromatógrafo gasoso 5890 da Hewlett Packard, adaptado com uma co-

luna de 3,66 m x 3,18 mm de diâmetro interno, de aço inoxidável, 20 % de OV-101, sobre malha 60/80 Chromosorb WHP (Supelco Inc., Bellafonte, PA), e detector de condutividade térmica. O hélio foi o gás carreador.

5 (4) Materiais Usados

As amostras de silício de grau técnico utilizadas nos experimentos dos Exemplos ilustrativos são identificadas na Tabela 2, juntamente com os dados analíticos relevantes. As partículas na faixa de tamanhos de 45 - 300 micrômetros foram responsáveis por aproximadamente 70 por cento em peso do silício. O THERMINOL® 59 foi o único solvente utilizado. O FS 1265 (Dow Corning) e o SAG® 47 foram os agentes de controle de espuma. O metanol era grau ACS (> 99,9% em peso) com teor de água < 0,1% em peso.

15 TABELA 2: COMPOSIÇÃO DO SILÍCIO USADO NOS EXEMPLOS

ELEMENTO	VALOR	ELEMENTO	VALOR
Al, % em peso	0,2	Ni, ppm	< 10
Ba, ppm	13,4	P, ppm	25
Ca, ppm	517	Pb, ppm	< 10
Cr, ppm	28,6	Sn, ppm	< 10
Cu, ppm	19,5	Ti, ppm	312
Fe, % em peso	0,39	V, ppm	20,5
Mg, ppm	23,9	Zn, ppm	6,6
Mn, ppm	125	Zr, ppm	100

O hidróxido de cobre a partir de diversos fornecedores foi testado. A identificação e as descrições são proporcionadas nos exemplos abaixo. Os fosfatos de cobre usados são descritos de modo similar.

(5) Exemplos 1 - 21

Os Exemplos 1-21 ilustram que todos os hidróxidos de cobre não são igual ou aceitavelmente efetivos na Síntese Direta de trimetoxissilano.

5 As fontes de hidróxido de cobre são identificadas na Tabela 3. As Sínteses Diretas de trimetoxissilano foram efetuadas a 250°C no reator de 8 litros, usando o procedimento de ativação e reação descrito acima. Cada experimento requereu 3,5 kg de THERMINOL® 59, 1,75 kg de silício, 13,2 g
10 de hidróxido de cobre, 5,0 g de desespumante de fluorsilicone e 8,95 g/min de metanol. (O Exemplo 20 foi corrido com 11 g/min de metanol).

TABELA 3: DESEMPENHO DO $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PARTIR DE GRIFFIN, PHIBROTECH, SULCOSA, SALDECO, CUPROQUIM, SPIESS-
15 URANIA E JOHNSON MATTHEY NA SÍNTESE DIRETA EM BATELADA ÚNICA DE $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$

FORNECEDOR/EXEMPLO	CONV. DE Si, %	TMS, % em peso	TMOS, % em peso	TAXA MÉDIA, % de Si/h	SEL
GRIFFIN					
<i>Exemplo 1</i>	71,24	91,13	3,59	7,77	25,39
<i>Exemplo 2</i>	88,95	92,35	4,04	6,24	22,86
Exemplo 3	87,89	82,17	13,33	7,03	6,17
Exemplo 4	87,24	86,16	11,85	6,27	7,27
Exemplo 5	90,76	89,87	7,59	6,33	11,84
PHIBROTECH					
<i>Exemplo 6</i>	88,95	92,49	4,72	6,35	19,60

Exemplo 7	86,25	91,82	6,11	6,68	15,02
Exemplo 8	87,19	91,22	6,12	6,38	14,91
SULCOSA					
Exemplo 9	88,87	89,45	4,95	7,94	18,07
Exemplo 10	79,16	90,15	4,49	8,05	20,08
Exemplo 11	84,04	89,93	4,81	7,94	18,68
Exemplo 12	59,99	83,62	12,66	7,35	6,61
Exemplo 13	54,91	83,09	13,42	7,32	6,19
SALDECO					
Exemplo 14	89,35	85,80	9,89	7,10	8,67
CUPROQUIM					
Exemplo 15	48,59	90,99	8,27	6,07	11,00
SPIESS-URANIA					
Exemplo 16	75,35	90,27	6,46	6,70	13,96
JOHNSON-MATTHEY					
Exemplo 17	75,57	90,65	4,18	7,49	21,69
Exemplo 18	72,67	90,04	4,15	7,27	21,72
Exemplo 19	71,32	89,47	4,99	7,07	17,92
Exemplo 20	76,86	87,10	6,61	9,41	13,17
Exemplo 21	73,22	90,09	4,50	7,57	20,01

Os dados mostram que onze das vinte e uma amostras de hidróxido de cobre testadas produziram produto de trimetoxissilano bruto contendo mais do que 6 por cento em peso de TMOS nas reações em batelada única. Os hidróxidos de cobre que proporcionaram menos do que 6 por cento em peso de TMOS (Exemplos 1, 2, 6, 9, 10, 11, 17, 18, 19, 21) não foram restringidos a um único fornecedor.

O TMOS é formado via a reação secundária de TMS com metanol (ver a equação [2] acima). Nos experimentos com hidróxidos de cobre inaceitáveis (Exemplos 3, 4, 5, 7, 8, 12 - 16, 20), a sua formação geralmente excedeu 10 por cento em peso entre 1 - 20 por cento de conversão de silício, porém diminuiu após isso para 4 - 9 % em peso. Com os hidróxidos de cobre proporcionando < 6% em peso de TMOS na mistura de produtos total (Exemplos 1, 2, 6, 9, 10, 11, 17, 18, 19, 21), o TMOS era sempre < 9% em peso entre 1 - 20 por cento de conversão de silício, e era 2 - 5% em peso depois. Assim, pôde haver um ou mais constituintes em um $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aceitável, ou um ou mais agentes ausentes do dito $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que influenciam a transformação de TMS em TMOS.

(6) Exemplos 22 - 31

Os Exemplos 22-31 ilustram que os hidróxidos de cobre, os quais produzem desempenho aceitável em um experimento em batelada única, não mantêm necessariamente este desempenho quando múltiplas cargas de silício são preparadas para o reator, durante a operação semicontínua ou de múltiplas bateladas.

Cada exemplo consiste em duas ou mais reações em batelada, conduzidas em uma única carga de solvente. A primeira reação em batelada (designada A em cada exemplo) foi corrida até cerca de 60 - 90 por cento de conversão de silício com as quantidades de materiais e as condições divulgadas nos Exemplos 1 - 21 acima mencionados, de acordo com as operações descritas no procedimento geral. Após isso, o silício e o hidróxido de cobre foram recarregados para a pasta

de reação residual, de modo que o peso inicial de silício para a segunda reação fosse 1750 g. A razão em peso de hidróxido de cobre para silício na recarga foi mantida a 0,00754. A terceira reação em batelada e as reações em batelada subseqüentes foram efetuadas no mesmo modo.

A Tabela 4 lista os hidróxidos de cobre usados e, quando aplicável, mostra a correspondência entre eles e aqueles usados nos Exemplos 1 - 21. A vazão de metanol foi 8,95 g/min, exceto no Exemplo 27 em que ela foi 7 g/min.

10 TABELA 4: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ USADO NOS EXEMPLOS 1 - 21 E EXEMPLOS 22 - 32

FORNECEDOR DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$	EXEMPLOS 1 - 21	EXEMPLOS 22 - 32
PHIBROTECH	Exemplo 6,	Exemplo 24
GRIFFIN	Exemplo 1	Exemplo 31
		Exemplo 30
SULCOSA	Exemplo 10	Exemplo 25
		Exemplo 26
		Exemplo 27
JOHNSON-MATTHEY	Exemplo 17	Exemplo 28
	Exemplo 19	Exemplo 29
		Exemplo 22
		Exemplo 23

TABELA 5: DESEMPENHO DO $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PARTIR DE DIVERSAS FONTES NA SÍNTESE DIRETA DE MÚLTIPLAS BATELADAS DE $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$

EXEMPLO	CONV. DE Si, %	TMS, % em peso	TMOS, % em peso	TAXA MÉDIA, % de Si/h	SEL
---------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------------	-----

22A	75,75	89,62	5,04	7,57	17,80
22B	65,63	88,74	6,28	7,03	14,13
23A	73,22	90,09	4,50	7,57	20,01
23B	65,86	88,36	6,25	6,93	14,14
24A	87,79	91,18	4,85	6,75	18,81
24B	71,45	89,32	5,81	6,86	15,38
24C	54,53	87,94	7,40	5,04	11,88
25A	75,48	89,81	4,65	8,23	19,30
25B	68,36	88,52	6,09	8,04	14,54
25C	70,65	85,79	9,12	7,64	9,40
26A	73,16	88,66	5,49	8,13	16,14
26B	73,28	87,90	6,66	8,14	13,21
26C	61,95	87,20	7,37	7,99	11,83
27A	76,48	93,62	4,05	5,88	23,12
27B	87,85	93,15	4,82	6,27	19,33
27C	79,86	91,70	6,26	5,88	14,65
28A	75,57	90,65	4,18	7,49	21,69
28B	69,88	89,98	4,58	7,55	19,64
28C	59,13	88,01	7,41	6,57	11,87
29A	71,32	89,47	4,99	7,07	17,92
29B	71,46	90,25	5,02	7,15	17,99

29C	54,61	89,25	6,81	6,24	13,11
30A	81,01	89,82	4,55	7,84	19,72
30B	80,12	89,19	5,17	8,57	17,26
30C	63,08	88,97	5,26	7,88	16,93
31A	71,24	91,13	3,59	7,77	25,39
31B	76,93	92,01	4,42	7,84	20,84
31C	71,31	89,43	5,35	8,23	16,72
31D	69,10	88,69	6,26	7,90	14,17

Em geral, o TMOS aumentou à medida que o número de cargas de silício era aumentado. O TMOS excedeu 6% em peso na segunda carga dos Exemplos 22, 23, 25 e 26 e na terceira carga dos Exemplos 24, 27, 28 e 29. Pelo menos 3 cargas de silício puderam ser preparadas com os hidróxidos de cobre usados nos experimentos dos Exemplos 30 e 31 antes do TMOS exceder 6% em peso. Enquanto que os hidróxidos de cobre usados nos Exemplos 6, 10, 17 e 19 deram um desempenho aceitável na operação em batelada única, o seu desempenho foi inaceitável quando duas ou mais reações em batelada (Exemplos 24, 25, 28 e 29) foram corridas. Parece haver alguma propriedade composicional, estrutural ou morfológica que distingue os hidróxidos de cobre que proporcionam um desempenho aceitável daqueles que não.

15 (7) Exemplos 32A - 32E

Estes Exemplos ilustram que o desempenho de um hidróxido de cobre inaceitável pode ser melhorado quando ele for misturado com um que produza < 6% em peso de TMOS.

Os experimentos de Síntese Direta foram efetuados com um hidróxido de cobre da SULCOSA, que deu 11 - 14% em peso de TMOS entre 1 - 20% de conversão de Si em reações em batelada única (Exemplo 32A), e um da GRIFFIN (Exemplo 32E), que deu < 5% em peso de TMOS na mesma faixa de conversão de silício. Os pesos dos hidróxidos de cobre usados nos experimentos são listados na Tabela 6. Os experimentos foram efetuados conforme descrito acima para os Exemplos 1 - 20. Um resumo dos resultados dos cinco experimentos é apresentado abaixo.

TABELA 6: DADOS DO TMOS PARA OS EXEMPLOS 32A - 32E

EXEMPLO 32A		EXEMPLO 32B		EXEMPLO 32C	
13,2 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Sulcosa		11,88 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Sulcosa, 1,32 g da Griffin		9,9 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Sulcosa, 3,3 g da Griffin	
Conv. de Si, %	TMOS, % em peso	Conv. de Si, %	TMOS, % em peso	Conv. de Si, %	TMOS, % em peso
3,20	13,43	3,04	13,83	3,19	11,87
6,95	12,57	6,87	9,20	6,99	7,80
10,87	12,15	10,90	7,05	11,15	6,94
14,95	11,72	15,14	6,45	15,39	6,26
19,06	11,71	19,45	6,07	19,66	5,71
EXEMPLO 32D		EXEMPLO 32E			
1,32 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Sulcosa, 11,88 g da Griffin		13,2 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Griffin			
Conv.	TMOS, %	Conv. de	TMOS, %		

de Si, %	em peso	Si, %	em peso		
3,03	1,61	3,43	1,89		
7,03	1,97	5,23	2,85		
9,14	2,18	11,27	3,04		
16,11	3,24	17,83	2,80		
19,84	3,49	19,36	2,93		

Observar que no Exemplo 32B, com somente 10 % do hidróxido de cobre da Griffin, o TMOS foi formado a aproximadamente 6 % em peso da mistura de produtos após cerca de 20 por cento de conversão de silício. O aperfeiçoamento foi mais acentuado no Exemplo 32C. Em contraste, 10% em peso de um $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Sulcosa não teve nenhum efeito negativo sobre o desempenho do material da Griffin (Exemplo 32D). Assim, o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Griffin particular usado continha um constituinte desejável, que estava ausente do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da Sulcosa e que é efetivo em níveis relativamente baixos na redução da formação de TMOS nos estágios iniciais da Síntese Direta de TMS.

(8) Exemplos 33 - 42

Estes exemplos mostram que o teor de fosfato é uma característica crítica que distingue os hidróxidos de cobre que proporcionam um desempenho aceitável na Síntese Direta de trimetoxissilano daqueles que não. O desempenho aceitável, conforme definido acima, significa TMS > 88% em peso, TMOS < 6% em peso após conversões de silício > 50 % em operações de uma única batelada e múltiplas bateladas.

Os hidróxidos de cobre usados nos Exemplos 1 - 31 foram analisados quanto ao teor de cobre, teor de água, me-

tais mínimos, sulfato, fosfato, cloreto, área de superfície e tamanho de partícula. Todos tinham áreas de superfície > 10 m²/g e tamanho médio de partícula < 5 micra. O cloreto era menos do que 10 ppm em todos, exceto aquele usado no Exemplo 14. O teor de cobre variou de 56 - 62% em peso, porém esta variação foi determinada não ser a variável crítica de desempenho. O teor de água (perda de peso até 250°C) e os metais mínimos, tais como Al, Fe, Sn, Pb e Zn, foram todos verificados estarem dentro dos limites aceitáveis especificados acima. Somente a concentração de fosfato foi verificada ser um determinante e um indicador significativos do desempenho catalítico. A presença de fosfatos nos hidróxidos de cobre foi indicada por FTIR. Os espectros mostraram bandas na região de 900 - 1150 cm⁻¹. A concentração de fosfato foi medida como fósforo por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado ou como fosfomolibdato por espectrofotometria visível. A Tabela 7 resume os dados analíticos, os quais sustentam a correlação da concentração de fosfato do hidróxido de cobre com o desempenho aceitável na Síntese Direta de trimetoxissilano.

Os dados dos Exemplos 33 e 34 mostram que os hidróxidos de cobre da GRIFFIN, usados nos experimentos dos Exemplos 1, 30 e 31, continham 3,5 - 4,5 % em peso de fosfato (equivalente a 7 - 9 % em peso de ortofosfato de cobre). Este nível de fosfato facilitou o desempenho catalítico satisfatório na operação em batelada única e em múltiplas bateladas da Síntese Direta de trimetoxissilano. Os Exemplos 35 - 37 mostram que as concentrações de fosfato dos hidróxi-

dos de cobre da SULCOSA, usados nos experimentos dos Exemplos 10, 25, 26 e 27, eram todas menos do que 0,05% em peso. Nesta faixa, o TMOS pode ser menos do que 6% em peso nas reações em bateladas únicas, porém ele excederá este critério quando duas ou mais reações em batelada forem corridas em sucessão. Os Exemplos 38 - 42 mostram que a concentração de fosfato nos hidróxidos de cobre da JOHNSON MATTHEY, usados nos experimentos dos Exemplos 17 - 19, 21, 22, 28 e 29, estava na faixa de 1,2 - 3,5% em peso (equivalente a 2,4 - 7% em peso de ortofosfato de cobre). Em conjunção com os dados dos Exemplos 33 e 34, pode ser concluído que as concentrações de fosfato de cerca de 1,2 a cerca de 4,5 por cento em peso proporcionarão TMOS < 6% em peso nas reações em bateladas únicas e múltiplas.

15 TABELA 7: TEOR DE P, PO_4^{3-} E $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ DE DIVERSAS AMOSTRAS DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$

EXEMPLO	FONTE DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$	USADAS NOS EXEMPLOS	P, % em peso	PO_4^{3-} , % em peso	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, % em peso
33	GRIFFIN	30	1,22	3,74	7,49
34		1, 31, 32B-E	1,34	4,11	8,23
35	SULCOSA	10, 25	0,0058	0,018	0,036
36		27	0,0099	0,030	0,061
37		26	0,0104	0,032	0,064
38	JOHNSON-	19, 29		1,29	2,58

	MATTHEY				
39		22		1,80	3,61
40		21		2,20	4,41
41		18		3,25	6,51
42		17, 28		3,28	6,57

(9) Exemplos 43A-43G

Estes Exemplos ilustram o efeito benéfico de adicionar fosfato de cobre básico para melhorar o desempenho da reação e controlar a formação de tetrametoxissilano (TMOS) na Síntese Direta de trimetoxissilano.

Os sete experimentos em batelada separados são resumidos neste exemplo. O fosfato de cobre básico ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, Aldrich) foi adicionado à pasta de reação, ou ao hidróxido de cobre da SULCOSA, antes de sua adição ao reator. O hidróxido de cobre da SULCOSA continha 0,025% em peso de fosfato (equivalente a 0,050% em peso de ortofosfato de cobre). A adição de fosfato de cobre básico ultrapassou a faixa, 1 - 16 por cento em peso, com base no peso de hidróxido de cobre carregado. Todas as condições de reação preestabelecidas foram inalteradas a partir daquelas divulgadas nos Exemplos 1 - 21.

Os dados (Tabela 8) mostram a redução na formação de TMOS quando o fosfato de cobre básico foi adicionado à reação entre 2 - 16 por cento do hidróxido de cobre usado. O TMOS era menos do que cerca de 5% em peso quando o fosfato de cobre era 2 - 11% em peso do hidróxido de cobre.

TABELA 8: REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE TMOS COM FOSFATO DE COBRE BÁSICO

EXEMPLO	Fosf. de Cu Adi- cionado, % em peso	CONV. DE Si, %	TMS, % em peso	TMOS, % em peso	TAXA MÉDIA, % de Si/h	SEL
43A	0	83,21	89,40	5,40	7,24	16,53
43B	1,78	81,28	88,88	5,38	7,17	16,53
43C	3,78	78,41	89,36	4,08	7,59	21,88
43D	5,56	81,60	89,17	4,67	7,36	19,11
43E	8,33	86,01	89,62	4,68	7,22	19,16
43F	10,53	79,65	89,80	4,29	7,03	20,93
43G	15,77	67,95	87,62	4,98	6,47	17,59

(10) Exemplos 44A-44C

Estes Exemplos ilustram a melhora do desempenho obtida com o pirofosfato de cobre. O pirofosfato de cobre foi sintetizado pela reação de 100 g de metafosfato de sódio (0,327 mol de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, Aldrich) com 137 g de sulfato de cobre pentaidrato (0,49 mol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a 70°C. Ambos os sólidos foram dissolvidos separadamente em 1 litro de água destilada, deionizada. O fosfato foi adicionado lentamente à solução de sulfato de cobre aquecida, agitada. O sólido foi recuperado por filtração e lavado completamente com água destilada, deionizada, antes da secagem *in vacuo* a 50°C. A análise deu Cu = $34,89 \pm 0,10\%$ em peso, P = 15,64% em peso. O FTIR revelou uma banda forte a 1144 cm^{-1} e uma de intensidade média a 927 cm^{-1} . A razão de átomos de Cu/P de 1,1 estava em boa correspondência com o valor esperado de 1,0 para o pirofosfato de cobre. O padrão de pós de difração de raios

x mostrou excelente correspondência com aquele de uma amostra autêntica do pirofosfato.

A Síntese Direta de TMS de controle com o hidróxido de cobre da SULCOSA é mostrada como Exemplo 44A. O Exemplo 44B foi feito com 13,2 g de hidróxido de cobre da SULCOSA e 0,52 g do metafosfato de cobre. A reação foi efetuada até 60,65 por cento de conversão de Si. O Exemplo 44C era uma continuação do Exemplo 44B após 1050 g de Si, 7,92 g de hidróxido de cobre da SULCOSA e 0,31 g de metafosfato de cobre terem sido recarregados para o reator. Em ambos os Exemplos 44B e 44C, o metafosfato de cobre foi carregado em aproximadamente 4 por cento em peso do hidróxido de cobre usado. Os dados para os três experimentos são resumidos na Tabela 9.

Os dados do Exemplo 44B mostram uma redução no TMOS e uma seletividade melhorada acompanhando o uso de metafosfato de cobre. A melhora foi mantida quando a reação foi continuada no experimento do Exemplo 44C.

TABELA 9: REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE TMOS COM METAFOSFATO DE COBRE

	EXEMPLO 44A	EXEMPLO 44B	EXEMPLO 44C
Conversão de Si, %	83,21	60,65	77,91
TMS, % em peso	89,40	90,10	90,51
TMOS, % em peso	5,40	3,81	3,92
Taxa Média, % de Si/h	7,24	7,58	7,60
Seletividade	16,53	23,91	23,08

Estes Exemplos ilustram o uso de fosfato de cobre básico para manter a produção de < 6% em peso de TMOS nos experimentos de múltiplas bateladas.

As condições de reação e as quantidades de matérias-primas eram aquelas divulgadas nos Exemplos 22 - 32 acima descritos. O Exemplo 45 resume um experimento de Síntese Direta de trimetoxissilano, com um hidróxido de cobre da SULCOSA (PO_4^{3-} = 0,006% em peso), durante o que foram feitas três cargas de silício (Exemplos 45A - 45C). O mesmo hidróxido de cobre foi usado no Exemplo 46, juntamente com 8,33% em peso de fosfato de cobre básico (1,1 g por 13,2 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Foram possíveis cinco cargas de silício (Exemplos 46A - 46E). No final de cada batelada, as adições de silício foram feitas de modo que 1,75 kg de Si estivesse disponível para o início da reação em batelada seguinte. As proporções adicionadas de hidróxido de cobre para silício e fosfato de cobre para hidróxido de cobre foram mantidas constantes. Os resultados são apresentados nas Tabelas 10 e 11.

O fosfato de cobre básico foi preparado pela reação de soluções aquosas de sulfato de cobre (125 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 500 g de água) e ortofosfato de sódio (134,3 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em 200 g de água). Ambas as soluções foram primeiramente aquecidas para 85°C. O fosfato foi adicionado rapidamente ao sulfato agitado. O sólido verde foi filtrado, lavado três vezes com água e secado *in vacuo* a 49°C. A análise deu Cu = 50,11% em peso e P = 12,16% em peso, correspondendo a uma razão de átomos de Cu/P de 2,01, em boa correspondência com aquela esperada para $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. As

fortes vibrações no espectro de FTIR a 814 cm^{-1} , 959 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} estão em correspondência com os espectros publicados do ortofosfato e do fosfato básico (R. A. Nyquist e R. O. Nagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, vol. 4, página 173, Academic press, Boston, 1997). O padrão de difração de pós de raios x mostrou excelente correspondência com uma amostra de fosfato de cobre básico adquirida da Aldrich (Cu/P = 1,95).

10 TABELA 10: DADOS PARA O EXPERIMENTO DE MÚLTIPLAS BATELADAS DOS EXEMPLOS 45A - 45C

	EXEMPLO 45A	EXEMPLO 45B	EXEMPLO 45C
Conversão de Si, %	60,27	75,05	64,79
Seletividade Média	15,87	17,45	10,88
Taxa Média, % de Si/h	7,56	7,70	7,40
MDMS, % em peso	1,85	1,55	1,11
TMS, % em peso	88,76	88,99	86,40
MTMS, % em peso	0,24	0,27	0,27
TMOS, % em peso	5,59	5,10	7,94
HVS, %	3,56	4,09	4,28

Enquanto que o TMOS aumentou > 6 % em peso durante a terceira reação do Exemplo 45, ele permaneceu < 6% em peso após cinco reações do Exemplo 46. O desempenho melhorado do Exemplo 46 é atribuível ao uso de níveis efetivos de fosfato de cobre básico nos experimentos deste exemplo. Os níveis efetivos também produzem seletividade melhorada para TMS.

TABELA 11: CONTROLE DE MENOS DO QUE 6 POR CENTO EM PESO DE TMOS COM FOSFATO DE COBRE NA SÍNTESE DIRETA DE MÚLTIPLAS BATELADAS DE TMS

	Exemplo 46A	Exemplo 46B	Exemplo 46C	Exemplo 46D	Exemplo 46E
Conv. de Si, %	61,17	62,27	61,87	62,16	71,75
Seletividade de Média	22,36	24,82	21,12	18,71	16,54
Taxa Mé- dia, % de Si/h	7,57	7,78	7,73	7,31	7,36
MDMS, % em peso	2,27	2,26	1,97	1,70	1,77
TMS, % em peso	90,10	90,16	90,48	90,01	89,24
MTMS, % em peso	0,25	0,39	0,33	0,30	0,34
TMOS, % em peso	4,03	3,63	4,29	4,81	5,40
HVS, %	3,35	3,55	2,94	3,17	3,25

(12) Exemplos 47A - 47C e 48A - 48E

Estes Exemplos ilustram a necessidade de manter o fosfato de cobre em níveis efetivos durante os experimentos em bateladas múltiplas (e por extensão, a operação contínua) se o TMOS for para ser mantido < 6% em peso e o TMS > 87% em peso.

Os Exemplos 47A - 47C são os mesmos que aquele dos Exemplos 26A - 26C. Os Exemplos 48A - 48E foram efetuados com o mesmo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da SULCOSA ($\text{PO}_4^{3-} = 0,032\%$ em peso) que foi usado nos Exemplos 47A-47C, porém ele foi adicionado com

ortofosfato de cobre durante as primeiras duas cargas de silício. O ortofosfato de cobre (Rose Chemicals) tinha uma razão de átomos de Cu/P de 1,6 (Cu = 48,59% em peso, P = 14,83% em peso). Ele foi usado a 4,02% em peso do hidróxido de cobre durante estas reações. Não foi feita nenhuma adição de fosfato na terceira, na quarta e na quinta cargas de silício.

TABELA 12: RESUMO DOS DADOS PARA OS EXEMPLOS 47A - 47C

	EXEMPLO 47A	EXEMPLO 47B	EXEMPLO 47C
Conversão de Si, %	73,16	73,28	61,95
Seletividade Média	16,14	13,21	11,83
Taxa Média, % de Si/h	8,13	8,14	7,99
MDMS, % em peso	1,30	1,06	0,94
TMS, % em peso	88,66	87,90	87,20
MTMS, % em peso	0,24	0,26	0,26
TMOS, % em peso	5,49	6,66	7,37
HVS, %	4,31	4,07	4,23

TABELA 13: RESUMO DOS DADOS PARA OS EXEMPLOS 48A - 48E

	Exemplo 48A	Exemplo 48B	Exemplo 48C	Exemplo 48D	Exemplo 48E
Conv. de Si, %	76,44	75,00	58,76	59,18	60,72
Seletividade Média	20,39	18,55	15,51	12,28	9,58
Taxa Média, % de Si/h	7,04	7,37	7,12	6,12	6,75
MDMS, % em peso	2,03	1,40	1,04	0,73	0,85
TMS, % em peso	89,14	89,30	88,79	88,11	85,90

MTMS, % em peso	0,37	0,25	0,24	0,17	0,30
TMOS, % em peso	4,37	4,81	5,72	7,18	8,97
HVS, %	4,08	4,27	4,21	3,81	3,96

Consistente com os dados já divulgados acima, o TMOS foi reduzido nos Exemplos 48A e 48B em comparação com os Exemplos 47A - 47C. Entretanto, ocorreu um aumento no TMOS nos Exemplos 48C - 48E após a suspensão da adição de fosfato de cobre. Assim, é essencial que os níveis efetivos de fosfato de cobre sejam mantidos durante as sínteses de múltiplas bateladas, de modo que o TMOS permaneça desejavelmente abaixo de 6% em peso.

(13) Exemplos 49A - 49C

Estes exemplos ilustram o desempenho aperfeiçoado do hidróxido de cobre da SPIESS URANIA usado no Exemplo 16 acima descrito efetuado pela adição de ortofosfato de cobre. O hidróxido de cobre continha menos do que 100 ppm de fosfato conforme recebido. Os Exemplos 49B e 49C também ilustram o aumento induzido por fosfato na formação de $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OCH}_3)_2$.

Os três experimentos de Síntese Direta de trimetoxissilano são resumidos nestes exemplos. O Exemplo 49A (igual ao Exemplo 16) serve como o controle comparativo. O Exemplo 49B foi feito sob as mesmas condições estabelecidas, exceto que 0,6 g de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (Rose Chemicals) foi adicionado ao reator, juntamente com 13,2 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O Exemplo 49B foi efetuado até cerca de 75 % de conversão de silício, recarregado com silício adicional, hidróxido de cobre e fosfato de cobre e continuado como o Exemplo 49C. As proporções de fosfato de cobre para hidróxido de cobre e hidróxido de

cobre para silício foram mantidas nas quantidades de matérias-primas carregadas no Exemplo 49C.

TABELA 14: APERFEIÇOAMENTOS NO DESEMPENHO DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ DA SPIESS - URANIA CAUSADO POR ADIÇÃO DE FOSFATO DE COBRE.

	EXEMPLO 49A	EXEMPLO 49B	EXEMPLO 49C
Conversão de Si, %	75,35	75,64	78,13
Seletividade Média	13,96	23,04	23,31
Taxa Média, % de Si/h	6,70	8,40	7,62
MDMS, % em peso	0,84	2,01	1,68
TMS, % em peso	90,27	91,64	90,88
MTMS, % em peso	0,00	0,23	0,23
TMOS, % em peso	6,46	3,98	3,90
HVS, %	2,43	2,14	3,32

A Tabela 14 mostra que a seletividade desejável para TMS foi mantida com o uso de fosfato de cobre nos Exemplos 49B e 49C. O TMOS foi reduzido em torno de quarenta por cento nestes experimentos a partir do valor na reação de controle (Exemplo 49A). O $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OCH}_3)_2$ foi aumentado por pelo menos um fator de dois quando o fosfato de cobre foi usado, comparado ao controle.

(14) Exemplos 50A-50C

Estes Exemplos ilustram o uso de fosfato de sódio dodecaidrato ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) para reduzir a formação de TMOS para < 6% em peso na Síntese Direta de trimetoxissilano.

Os três experimentos em batelada separados são apresentados. O Exemplo 50A é o controle comparativo no qual um $\text{Cu}(\text{OH})_2$ da SULCOSA, contendo 0,05% em peso de fosfato de

cobre, foi usado sem adição de fosfato de sódio. 0,51 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) por 13,2 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ foi usado em ambos os Exemplos 50B e 50C. No Exemplo 50C, o fosfato de sódio e o hidróxido de cobre foram primeiramente aquecidos juntos em 200 g de Therminol® 59 e mantidos a 250°C por uma hora. Esta mistura foi subsequentemente adicionada ao reator com 1750 g de silício e solvente Therminol® 59 adicional. Os dados são apresentados na Tabela 15.

Ambos os Exemplos 50B e 50C mostram reduções na formação de TMOS e aumentos na formação de TMS e MDMS resultantes do uso de fosfato de sódio.

TABELA 15: FORMAÇÃO REDUZIDA DE TMOS COM O FOSFATO DE SÓDIO

	EXEMPLO 50A	EXEMPLO 50B	EXEMPLO 50C
Conversão de Si, %	83,21	84,21	82,94
Seletividade Média	16,53	21,98	19,82
Taxa Média, % de Si/h	7,24	8,15	8,23
MDMS, % em peso	1,52	1,87	1,93
TMS, % em peso	89,40	91,13	90,63
MTMS, % em peso	0,24	0,23	0,27
TMOS, % em peso	5,40	4,15	4,57
HVS, %	3,50	2,61	2,60

(15) Exemplos 51A - 51B

Estes Exemplos ilustram a melhora na seletividade da Síntese Direta de trimetoxissilano, causada pelo uso de fosfato de trimetila em conjunção com um hidróxido de cobre que é baixo no teor de fosfato.

São apresentados dois experimentos. Ambos foram corridos sob as condições padrões divulgadas nos Exemplos 1 - 21 acima mencionados. Um hidróxido de cobre da SULCOSA (13,2 g) com 7 ppm de fosfato foi a fonte de cobre catalítico em ambos os casos. No experimento do Exemplo 51B, o fosfato de trimetila (0,7 g) foi injetado (com nitrogênio pressurizado) no reator imediatamente antes do início do fluxo de metanol. A Tabela 16 apresenta o resumo dos dados para ambos os experimentos.

10 TABELA 16: REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE TMOS NA SÍNTESE DIRETA DE TMS CAUSADA PELO FOSFATO DE TRIMETILA

	EXEMPLO 51A	EXEMPLO 51B
Fosfato de Trimetila, g	0	0,7
Conversão de Si, %	57,76	83,27
Seletividade Média	13,55	23,56
Taxa Média, % de Si/h	7,64	7,19
MDMS, % em peso	1,24	2,04
TMS, % em peso	88,39	90,35
MTMS, % em peso	0,21	0,32
TMOS, % em peso	6,52	3,84
HVS, %	3,63	3,45

No Exemplo 51A, a formação de TMOS ultrapassou 5,5 - 7,6 % em peso na fase inicial (< 20 por cento de conversão de Si) da reação. Após isso, ela permaneceu entre 4,5 - 5,5 % em peso. O teor de TMOS da mistura de produtos foi maior do que 6% em peso. Em contraste, o TMOS permaneceu < 5% em peso por todo o experimento do Exemplo 51B. Claramente, os efeitos principais do fosfato de trimetila foram uma re-

dução na formação de TMOS e seletividade aumentada para TMS. O MDMS foi também aumentado significativamente.

(16) Exemplos 52A - 52D

Estes exemplos ilustram o uso de 400 ppm de fosfato de trimetila para reduzir a formação de TMOS, na Síntese Direta de trimetoxissilano, de mais do que 6% em peso até níveis desejáveis. Os Exemplos também ilustram aumentos no MDMS induzidos pelo fosfato de trimetila.

No experimento do Exemplo 52B, 0,7 g de fosfato de trimetila foi adicionado, juntamente com hidróxido de cobre e silício adicionais, ao resíduo do Exemplo 31D para continuar o experimento em bateladas múltiplas. O Exemplo 52A (mesmos dados que o Exemplo 31D) é mostrado para comparação. Similarmente, o Exemplo 52D é a continuação do experimento de múltiplas bateladas do Exemplo 25 seguindo a adição de hidróxido de cobre, silício e 0,7 g de fosfato de trimetila ao resíduo do experimento resumido acima, no Exemplo 25C. Os dados para o Exemplo 31D são mostrados na Tabela 17 como Exemplo 52A e aqueles para o Exemplo 25C como Exemplo 52C.

O Exemplo 52B mostra que a adição de fosfato de trimetila à pasta de reação do Exemplo 52A (Exemplo 31D) causou uma redução no TMOS de > 6% em peso para < 5% em peso. Da mesma forma no Exemplo 52D, a adição de fosfato de trimetila ao Exemplo 25C (Exemplo 52C) efetuou uma diminuição no TMOS de > 9% em peso para < 6% em peso. Estes dados ilustram os efeitos corretivos de 400 ppm de fosfato de trimetila (com base no peso de silício carregado) sobre a seletividade para trimetoxissilano. Simultaneamente, o metildimetoxissi-

lano foi aumentado em pelo menos quarenta por cento sobre aquele no controle.

TABELA 17: RESUMO DOS DADOS PARA OS EXEMPLOS 52A - 52D

	Exemplo 52A	Exemplo 52B	Exemplo 52C	Exemplo 52D
Conv. de Si, %	69,10	71,40	70,65	69,05
Seletividade Média	14,17	18,90	9,40	15,44
Taxa Média, % de Si/h	7,90	7,02	7,64	8,20
MDMS, % em peso	1,19	1,71	0,64	1,68
TMS, % em peso	88,69	88,92	85,79	88,46
MTMS, % em peso	0,29	0,29	0,16	0,43
TMOS, % em peso	6,26	4,76	9,12	5,73
HVS, %	3,57	3,32	4,28	3,69

5 (17) Exemplos 53A - 53D

Conforme está evidente a partir dos Exemplos 52A - 52B, bem como dos Exemplos 22 - 31, o TMOS geralmente aumenta durante o curso dos experimentos em bateladas múltiplas. A evidência recolhida durante este estudo mostra que, se o solvente for tratado para a remoção de silicatos condensados, o desempenho da reação de múltiplas bateladas desejável pode ser restaurado, desde que os níveis de fosfato efetivos sejam mantidos durante as reações subseqüentes. Os resultados experimentais indicaram que o solvente não-tratado, usado, tal como está presente nestas reações de uma operação de múltiplas bateladas, reduzem o desempenho desejável da reação. A presença de um fosfato orgânico ou inorgânico durante a etapa de decomposição térmica de hidróxido de cobre, ou

posteriormente durante a reação com o metanol, contribui para o desempenho seguro da reação. Os presentes Exemplos ilustram os efeitos corretivos do fosfato de trimetila (Exemplo 53B), do fosfito de dimetila (Exemplo 53C) e do fosfato de tributila (Exemplo 53D) quando a Síntese Direta de trimetoxissilano é efetuada com o hidróxido de cobre, o qual tenha sido decomposto no solvente usado que não tenha sido tratado para a remoção de silicatos condensados.

Os quatro experimentos são resumidos nestes exemplos. Todos os experimentos foram feitos com o hidróxido de cobre da PHIBROTECH, usado anteriormente nos Exemplos 6 e 24. As quantidades de matérias-primas usadas e as condições de reação foram as mesmas que aquelas divulgadas acima, nos Exemplos 1 - 19. O Exemplo 53A é um experimento de controle, no qual o hidróxido de cobre foi decomposto *in situ* no Therminol[®] 59 novo. Em cada um dos Exemplos 53B, 53C e 53D, 13,2 g do mesmo hidróxido de cobre foram decompostos *ex situ* (ver a U.S. 2003/0051580 e a U.S. 2003/0032829), a 250°C, em 250 g de Therminol[®] 59 não-tratado, usado, a partir da Síntese Direta comercial de trimetoxissilano (ver o Exemplo 1, Tabela 3 na Patente U.S. Nº 6.090.965). A mistura resultante foi combinada com 3,25 kg de Therminol[®] 59 novo e usada nos experimentos de Síntese Direta.

O experimento do Exemplo 53A foi operado por 10 horas, durante o que 78,23 por cento do silício carregado foram convertidos em 6125,07 g de produto bruto. Este produto tinha a composição: 1,38% em peso de MDMS, 89,67% em peso de TMS, 0,19% em peso de MTMS, 4,72% em peso de TMOS e 4,04%

em peso de HVS. A evolução de hidrogênio, indicativa da reação de metanol com silício ativado por cobre, estava aparente a partir do começo. Existiu um estado estacionário entre 11 - 71 por cento de conversão de silício. A temperatura elevou-se para 254 - 260°C entre 2,5 - 9,5 h.

O experimento do Exemplo 53B foi corrido por 10,5 horas. A evolução de hidrogênio foi somente intermitente durante as primeiras 4,5 horas. A temperatura do reator permaneceu a 249,4°C - 250°C. A análise das amostras indicou que somente 1,2 por cento de conversão de silício ocorreu naquele período. 92,40 g de produto bruto contendo 85,71% em peso de TMS e 6,69% em peso de TMOS foram gerados. O fosfato de trimetila (0,7 g) foi então injetado no reator e a reação continuou por outras 6 horas. A evolução de hidrogênio aumentou e houve uma exoterma, a qual elevou a temperatura do reator para 261,°C no final do experimento. O estado estacionário foi estabelecido após 4 horas. 2447,09 g de bruto adicional foram formados nas 6 horas seguintes da injeção de fosfato de trimetila. A Tabela 18 apresenta as análises das amostras retiradas no estado estacionário.

TABELA 18: FORMAÇÃO REDUZIDA DE TMOS APÓS INJEÇÃO DE $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$

	4,5 h INICIAIS	8,5 h	9,5 h	10,5 h
Conv. de Si, %	1,2	15,48	24,07	32,61
Seletividade	12,81	19,30	25,74	24,61
Taxa Média, % de Si/h	0,27	1,82	2,53	3,11
MDMS, % em peso	0	1,16	2,23	2,23
TMS, % em peso	85,71	92,15	91,22	90,84

MTMS, % em peso	0	0,20	0,29	0,29
TMOS, % em peso	6,69	4,78	3,54	3,69
HVS, %	0	1,71	2,72	2,96

A comparação dos resultados dos Exemplos 53A e 53B mostra claramente que a taxa de reação e a seletividade da Síntese Direta foram prejudicadas, quando o hidróxido de cobre foi decomposto no solvente não-remediado, usado. A adição de fosfato de trimetila aumentou tanto a taxa de reação quanto a seletividade da Síntese Direta de trimetoxissilano. O TMOS foi reduzido de mais do que 6% em peso, antes da adição de fosfato de trimetila, para 3 - 5% em peso, no período de estado estacionário seguindo a injeção. O TMS aumentou de menos do que 86% em peso para mais do que 90% em peso e o MDMS aumentou de zero para > 2% em peso no mesmo período.

No curso dos experimentos de Síntese Direta de trimetoxissilano, durante o qual o fosfato de trimetila foi adicionado à reação, o odor distinto de um organofosfito foi detectado em algumas das amostras coletadas para análise por gc. A GC/MS revelou a presença de fosfito de dimetila, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}$. Desse modo, o seu efeito sobre a Síntese Direta foi também avaliado. Os resultados são apresentados no Exemplo 53C.

Conforme foi descrito acima, o hidróxido de cobre foi decomposto separadamente no Therminol® 59 não-tratado, usado, para uso no experimento deste Exemplo. O fosfito de dimetila (0,96 g) foi adicionado à reação de Síntese Direta após 1,75 hora. Até aquele ponto, a reação tinha sido muito lenta, com seletividade < 5. Enquanto que 128,95 g de Si

(7,37 por cento de conversão) tinham sido convertidos no produto bruto em 1,5 hora do experimento de controle (Exemplo 52A), somente 19,84 g de Si (1,13 por cento de conversão) tinham reagidos no mesmo tempo do Exemplo 52C. Tanto a taxa de reação quanto a seletividade aumentaram acentuadamente após a adição do fosfito de dimetila. A temperatura da reação aumentou de 250°C para 254,3°C na hora seguindo a adição de fosfato de dimetila. A temperatura permaneceu 260°C - 263°C a partir da marca de 3,75 horas até o final do experimento, em 9,75 horas (69,28 por cento de conversão de silício). Os dados são resumidos na Tabela 19.

A Tabela 19 mostra o aperfeiçoamento acentuado nos índices principais da reação seguindo a introdução de aproximadamente 550 ppm de fosfito de dimetila (com base no peso do silício carregado). Notavelmente, o TMS aumentou de menos do que 80% em peso para mais do que 88% em peso. O TMOS diminuiu de mais do que 17% em peso para menos do que 5% em peso e a seletividade estava na faixa, 18 - 23. Adicionalmente, o MDMS foi aumentado de zero para 1 - 3,5% em peso. Assim, como o fosfato de trimetila, o fosfito de dimetila pode neutralizar e inverter os efeitos da formação de silicatos condensados na pasta de reação de Síntese Direta.

TABELA 19: FORMAÇÃO REDUZIDA DE TMOS APÓS INJEÇÃO DE $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}$

	0 - 1,5 h	3,25 h	3,75 h	4,25 h	5,25 h	6,25 h	7,25 h	8,25 h
Temp., °C	250,2	258,1	260,2	261,1	261,7	261,4	262,7	260,5

Conv. de Si, %	1,13	13,06	17,39	21,82	30,74	39,70	48,53	57,05
Seleti- vidade	4,62	18,09	19,51	22,19	22,97	22,37	20,73	18,62
Taxa Mé- dia, % de Si/h	0,76	4,02	4,64	5,13	5,86	6,35	6,69	6,92
MDMS, % em peso	0	3,35	3,45	2,99	2,44	1,99	1,69	1,38
TMS, % em peso	79,64	87,57	87,38	88,76	89,31	89,69	89,87	89,20
MTMS, % em peso	0	0,55	0,55	0,45	0,38	0,34	0,32	0,30
TMOS, % em peso	17,23	4,84	4,48	4,00	3,89	4,01	4,33	4,79
HVS, %	3,13	3,68	4,13	3,81	3,97	3,97	3,79	4,32

O experimento do Exemplo 53D foi efetuado em um modo similar àqueles dos Exemplos 53B e 53C, exceto que o fosfato de tributílica (1,33 g) foi injetado na marca de 1,75 hora da reação. Somente 36,66 g de Si (2,09 por cento de conversão) tinham reagido na primeira 1,5 hora. A mistura de reação continha mais do que 16% em peso de TMOS. Uma amostra retirada 15 minutos após a injeção de fosfato de tributílica continha 21,68% em peso de TMOS, porém uma outra retirada 15 minutos mais tarde mostrou uma diminuição para 9,40% em peso

de TMOS. A Tabela 20 mostra que, após isso, a composição de produto era aceitavelmente estável.

TABELA 20: FORMAÇÃO REDUZIDA DE TMOS APÓS INJEÇÃO DE $(C_4H_9O)_3PO$

	0 - 1,5 h	2,75 h	3,25 h	4,00 h	5,00 h	6,50 h	7,50 h	8,75 h
Temp., °C	250,5	253,9	258,2	260,5	261,8	262,7	262,3	261,6
Conv. de Si, %	2,09	11,11	15,46	22,06	30,92	44,33	53,15	63,87
Seletividade	4,99	18,64	18,57	20,65	23,68	25,97	25,91	26,17
Taxa Média, % de Si/h	1,40	4,04	4,76	5,52	6,18	6,82	7,09	7,30
MDMS, % em peso	0,41	1,48	3,19	3,57	3,44	3,17	3,14	2,71
TMS, % em peso	80,68	91,43	88,42	88,10	89,19	89,88	89,65	89,91
MTMS, % em peso	0,46	0,35	0,68	0,61	0,51	0,40	0,38	0,33
TMOS, % em peso	16,17	4,90	4,76	4,27	3,77	3,46	3,46	3,44
HVS, %	2,28	1,84	2,96	3,45	3,09	3,09	3,37	3,62

5 Está claro a partir destes dados que o fosfato de tributila diminui o TMOS e aumenta o TMS e o MDMS e a taxa de reação até níveis aceitáveis.

(18) Exemplos 54A - 54C

Estes exemplos ilustram o uso de níveis efetivos tanto de fosfato de cobre quanto de fosfato de trimetila na manutenção do TMOS abaixo de 6% em peso e na sustentação da estabilidade da reação e da seletividade para TMS, durante a
 5 operação de múltiplas bateladas.

Um hidróxido de cobre da SULCOSA, contendo 9,8 ppm de fosfato, empregado acima no Exemplo 9, foi usado nas três bateladas deste experimento. A primeira batelada (Exemplo 54A) foi corrida com 12,39 g de hidróxido de cobre, 1 g de
 10 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) e 1750 g de silício. As bateladas seguintes foram continuadas com fosfato de trimetila. 0,35 g de fosfato de trimetila, 9,912 g de hidróxido de cobre e 1400 g de silício foram adicionados ao resíduo do Exemplo 54A, para continuar o Exemplo 54B. Similarmente, 0,18 g de
 15 fosfato de trimetila, 9,295 g de hidróxido de cobre e 1312,5 g de silício foram adicionados ao resíduo do Exemplo 54B para o início da terceira batelada (Exemplo 54C). Nos Exemplos 54B e 54C, o fosfato de trimetila foi injetado com pressão de nitrogênio exatamente antes do início do fluxo de metanol.
 20 O fosfato de cobre usado continha 45,84% em peso de Cu e 14,51% em peso de P. A razão de átomos de Cu/P era 1,54, em boa correspondência com o valor esperado de 1,5. O padrão de difração de pós de raios x comparou-se àquele publicado para o ortofosfato autêntico. A Tabela 21 apresenta os dados ex-
 25 perimentais da Síntese Direta.

TABELA 21: EXPERIMENTO DE MÚLTIPLAS BATELADAS COM $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ E $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$

	EXEMPLO 54A	EXEMPLO 54B	EXEMPLO 54C
--	-------------	-------------	-------------

Aditivo, g	1 g de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,35 g de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	0,18 g de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$
Conv. de Si, %	74,13	69,72	84,16
Seletividade	26,33	22,74	18,72
Taxa Média, % de Si/h	8,16	8,37	7,39
MDMS, % em peso	2,06	1,98	1,11
TMS, % em peso	91,17	90,20	90,40
MTMS, % em peso	0,31	0,32	0,19
TMOS, % em peso	3,46	3,97	4,83
HVS, %	3,00	3,53	4,67

A mistura de produtos a partir da reação em batelada única (Exemplo 9) com o hidróxido de cobre da SULCOSA continha 4,95% em peso de TMOS. A adição de aproximadamente 8% em peso de fosfato de cobre ao hidróxido de cobre proporcionou uma redução para 3,46% em peso de TMOS na mistura de reação do Exemplo 54A. A presença de 100 - 200 ppm de fosfato de trimetila nos Exemplos 54C e 54B, respectivamente, foi suficiente para manter o TMOS < 5% em peso no curso das duas reações em batelada seguintes. Os dados também confirmam a dependência do MDMS na concentração de fosfato adequada.

(19) Exemplos 55A - 55C

Estes exemplos mostram que o uso de fosfato de cobre como a única fonte de cobre catalítico na Síntese Direta de trimetoxissilanos proporciona TMOS maior do que 6% em peso.

Três experimentos são resumidos nestes exemplos. O Exemplo 55A foi corrido com 18,52 g de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) e 1750 g de silício. Os Exemplos 55B e 55C usaram fosfa-

to de cobre básico ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ da Aldrich) com o mesmo peso de silício. 13,2 g de fosfato de cobre básico foram usados no Exemplo 55B e 66 g no Exemplo 55C. O Exemplo 55C era a continuação do Exemplo 55B após a adição de silício e fosfato de cobre básico ao resíduo de reação. Todas as outras condições preestabelecidas foram como apresentadas nos Exemplos 1 - 21 e Exemplos 22 - 32. Os dados são apresentados na Tabela 22.

10 TABELA 22: SÍNTESE DIRETA DE TMS COM FOSFATO DE COBRE COMO A ÚNICA FONTE DE COBRE CATALÍTICO

	EXEMPLO 55A	EXEMPLO 55B	EXEMPLO 55C
Fonte de Cobre, g	18,52 g de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,2 g de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	66 g de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Conv. de Si, %	12,85	27,83	10,11
Tempo de Reação, h	5,75	7,5	3,5
Rendimento de Produto, g	1104,68	2354,92	881,52
MDMS, % em peso	0,64	0,61	1,70
TMS, % em peso	52,49	54,75	39,13
MTMS, % em peso	1,17	0,99	4,05
TMOS, % em peso	37,70	39,03	49,92
HVS, %	7,99	4,62	5,19
Seletividade	1,39	1,40	0,78

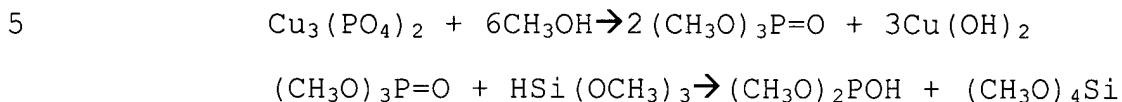
No experimento do Exemplo 55A, o peso de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi escolhido de modo que a concentração de

cobre da pasta (em relação ao silício) fosse aproximadamente 0,5% em peso, que é sabido ser um valor efetivo quando o hidróxido de cobre for a fonte de cobre catalítico. Os dados experimentais confirmam que a Síntese Direta de trimetoxisilano não ocorreu com o fosfato de cobre como a fonte de cobre para a ativação de silício. Entretanto, a reação foi lenta (2,23% de conv. de Si/h) e o produto continha 37,70% em peso de TMOS. A GC/MS revelou o $\text{H}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ além dos produtos principais mostrados na Tabela 18. A taxa lenta e o TMOS alto sugerem que havia locais ativos insuficientes para a formação de TMS. Desse modo, o metanol em excesso converteu uma parte considerável do TMOS formado em TMOS via a reação consecutiva mostrada na equação [2] acima descrita.

Embora as taxas fossem ligeiramente maiores quando o fosfato de cobre básico foi usado nos Exemplos 55B e 55C, as conclusões há pouco referidas permanecem inalteradas. Assim, os fosfatos de cobre são promotores efetivos de seletividade para TMS e proporcionam produto com menos do que 6% em peso de TMOS, quando usados em combinação com hidróxido de cobre, porém eles são ineficazes como catalisadores seletivos quando usados sozinhos.

As amostras coletadas durante os experimentos destes exemplos mostraram evolução de gás vigorosa, mesmo quando esfriadas em gelo seco. Um odor de organofosfito picante também emanou delas. A análise por GC/MS das amostras selecionadas estabeleceu a presença tanto de fosfato de trimetila quanto de fosfito de dimetila. As equações abaixo são as vias possíveis pelas quais estes compostos poderiam ter sido

formados. Se o metóxido de cobre (II) for formado como um intermediário, ele decompor-se-á em cobre de tamanho nano, conforme foi divulgado anteriormente (ver a U.S. 2003/0051580 e a U.S. 2003/0032829):



As divulgações anteriores a seguir, incorporadas por referência neste documento, são anexadas a ele e são para serem consideradas como parte integral do relatório descritivo: Patentes U.S. N^{os} 1.867.357; 1.800.828; 2.525.242; 2.924.505; 3.194.749; 3.428.731; 4.490.337; 4.727.173; 4.761.492; 4.808.406; 4.999.446; 5.084.590; 5.166.384; 6.166.237; 6.090.965; Re. 24.324; e, Pedido de Patente U.S. Publicado 2002/0136685.

15 Embora o processo da invenção tenha sido descrito com referência a certas modalidades, será entendido por aqueles versados na técnica que diversas alterações podem ser feitas e os seus elementos podem ser substituídos por equivalentes, sem sair do escopo da invenção. Além disso, muitas
20 modificações podem ser feitas para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos da invenção, sem sair do seu escopo essencial.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a Síntese Direta de trialcoxissilano, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende conduzir a reação de Síntese Direta de silício e álcool, opcionalmente em solvente, na presença de uma quantidade cataliticamente efetiva de catalisador de Síntese Direta e uma quantidade promotora de catalisador efetiva de promotor de catalisador de Síntese Direta, o dito promotor sendo um composto orgânico ou inorgânico possuindo pelo menos uma ligação de fósforo-oxigênio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o trialcoxissilano possui a fórmula geral HSi(OR)_3 , onde cada R é alquila igual ou diferente de 1 a 6 átomos de carbono.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R é metila, etila, propila ou isopropila.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que resulta em pelo menos um produto de reação adicional selecionado a partir do grupo que consiste em Si(OR)_4 , RSi(OR)_3 , $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)}_3$, $\text{H(RO)}_2\text{SiOSi(OR)}_2\text{H}$, $\text{HSi(RO)}_2\text{SiOSi(OR)}_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)}_2\text{R}$, $(\text{RO})_3\text{SiOSi(RO)}_2\text{OSi(RO)}_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)HOSi(OR)}_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)ROSi(OR)}_3$, $(\text{RO})\text{Si[OSi(OR)}_3]_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOSi(OR)(OSi(RO)}_3\text{OSi(OR)}_3$ e $[\text{OSi(OR)}_2]_n$, onde n é pelo menos 4.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Di-

reta é obtido por contato do silício e pelo menos um membro do grupo que consiste em cobre e composto contendo cobre.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Direta é pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em liga de cobre-silício, intermetálico de cobre e silício, cobre difundido contendo silício, produto de reação de silício e composto contendo cobre.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo cobre é pelo menos um membro do grupo que consiste em óxido de cobre (I), óxido de cobre (II), cloreto de cobre (I), cloreto de cobre (II), hidróxido de cobre (II), óxidos hidratados mistos, carbonato de cobre básico, carboxilato de cobre, alcóxido de cobre e silóxido de cobre.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo cobre é pelo menos um membro do grupo que consiste em óxido de cobre (I), óxido de cobre (II), cloreto de cobre (I), cloreto de cobre (II), hidróxido de cobre (II), óxidos hidratados mistos, carbonato de cobre básico, carboxilato de cobre, alcóxido de cobre e silóxido de cobre.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Direta possui um tamanho de partícula dentro da faixa de cerca de 0,1 a cerca de 100 nanômetros.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Di-

reta possui um tamanho de partícula dentro da faixa de cerca de 0,1 a cerca de 100 nanômetros.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Direta possui um tamanho de partícula dentro da faixa de cerca de 0,1 a cerca de 100 nanômetros.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Direta é substancialmente anidro.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Direta é substancialmente anidro.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de Síntese Direta é substancialmente anidro.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o promotor de catalisador de Síntese Direta que possui pelo menos uma ligação de fósforo-oxigênio é pelo menos um composto contendo fósforo selecionado a partir do grupo que consiste em sal de fosfato, éster de fosfato, polifosfato, metafosfato, pirofosfato, fosfonato e fosfito.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo fósforo contém pelo menos um PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+4}^{(n+3)-}$, onde n é pelo menos 4, e $\text{P}_x\text{O}_{3x}^{x-}$, onde x é pelo menos 3.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo fósforo é

pelo menos um composto contendo cobre selecionado a partir do grupo que consiste em ortofosfato de cobre, metafosfato de cobre e polifosfato de cobre.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o promotor de catalisador de Síntese Direta possui um tamanho de partícula dentro da faixa de cerca de 0,1 a cerca de 600 nanômetros.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 15,
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o promotor de catalisador de Síntese Direta possui um tamanho de partícula dentro da faixa de cerca de 0,1 a cerca de 600 nanômetros.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 9,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o promotor de catalisador de Síntese Direta possui um tamanho de partícula dentro da faixa de cerca de 0,1 a cerca de 600 nanômetros.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que o promotor de catalisador de Síntese Direta é substancialmente anidro.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 12,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o promotor de catalisador de Síntese Direta é substancialmente anidro.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 4,
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o promotor de catalisador de Síntese Direta está presente no meio de reação em uma quantidade efetiva para limitar a formação de Si(OR)_4 para abaixo de cerca de 6 por cento em peso e para proporcionar a formação de HSi(OR)_3 de mais do que cerca de 85 por cento em peso, com base no peso total dos produtos de silano.

RESUMO

"PROCESSO PARA A SÍNTESE DIRETA DE TRIALCOXISSILANO"

A Síntese Direta de trialcoxissilano é realizada
 5 conduzindo-se a reação de Síntese Direta de silício e álcool,
 opcionalmente em solvente, na presença de uma quantidade ca-
 taliticamente efetiva de catalisador de Síntese Direta e uma
 quantidade promotora de catalisador efetiva de promotor de
 catalisador de Síntese Direta, o dito promotor sendo um com-
 10 posto orgânico ou inorgânico que possui pelo menos uma liga-
 ção de fósforo-oxigênio.