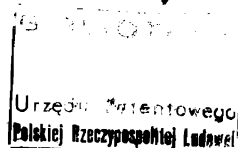


CO16 14/20



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47240

12/14/20
Kl. 12 i, 18

Kl. internat. C 01 b

Wiesław Wojnowski

Gdynia, Polska

Aleksander Falkowski

Warszawa, Polska

Michał Czajnik

Warszawa, Polska

Sposób bezpośredniego otrzymywania dwusiarczku krzemu

Patent trwa od dnia 21 maja 1962 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwusiarczku krzemu.

Dotychczas siarczek krzemu znajduje niewielkie zastosowanie, głównie ze względu na brak prostych i dostatecznie wydajnych metod jego syntezy, a także w związku z jego wysoką ceną. Ostatnio przeprowadzone badania nad reakcją alkoholizy tego związku rokuja mu szerokie zastosowanie pod warunkiem, że będzie go można otrzymywać tanio i w znacznych ilościach. Z literatury technicznej znane są przypadki otrzymania z dwusiarczku krzemu estrów pełnych kwasu ortokrzemowego oraz estrów mieszanych kwasu ortokrzemowego.

Wymienione związki otrzymywane były dotąd bezpośrednio lub pośrednio z czterochloru krzemu, która to metoda wymaga specjalnej,

odpornej na chlorowodór aparatury, a poza tym otrzymane związki są zanieczyszczone chlorowodem. Uwolnienie ich od chlorowodoru jest dość trudne i podraża cenę tych związków.

Synteza z dwusiarczku krzemu jest wygodniejsza, gdyż powstający w reakcji siarkowodór nie koroduje zwykłej aparatury, a także otrzymane estry są czyste.

Dotychczas znane metody syntezy dwusiarczku krzemu wymagają stosowania czystego krzemu, co podraża otrzymanie dwusiarczku krzemu i czyni syntezę dwusiarczku krzemu nieopłacalną na skalę przemysłową.

Wadę tę usuwa sposób według wynalazku, który polega na bezpośredniej samorzutnej reakcji żelazokrzemu lub glinokrzemu z siarką w obecności utleniaczy. Utleniacze stosuje się

w postaci soli, które dają się dobrze zmieszać ze sproszkowanym żelazokrzemem lub glinokrzemem i siarką, przy czym przy sposobie według wynalazku stosuje się takie utleniacze, które przeprowadzając proces utleniania nie powodują dalszych reakcji wtórnych z krzemem lub siarczanem krzemu. Najlepsze wyniki uzyskano stosując takie utleniacze jak: chlorany sodu lub potasu, KMnO_4 , BaO_2 , Na_2O_2 .

Stosowanie tych utleniaczy oraz chlorków siarki jako katalizatora pozwala na otrzymanie dwusiarczku krzemu z żelazokrzemem o zawartości **Si** poczynając od 60%. Surowiec ten jest znacznie tańszy i łatwiej dostępny aniżeli czysty krzem. Dzięki zaś zastosowaniu jako katalizatora chlorków siarki reakcja po jej zapoczątkowaniu przez zapalenie magnezu przebiega dalej smorzutnie w temperaturze 500—600°C.

Otrzymany produkt w zależności od użytego surowca zawiera około 45% dwusiarczku krzemu, jeśli był otrzymany z glinokrzemu, i około 75% — jeśli był otrzymany z żelazokrzemu. Zawartość dwusiarczku krzemu w produkcie nie ma jednak istotnego znaczenia dla syntezy estrów, gdyż pozostałe składniki produktu nie reagują z alkoholami lub fenolami i dają się po reakcji łatwo oddzielić, na przykład przez dekantację.

W przypadku konieczności uzyskania większej zawartości dwusiarczku krzemu w produkcie otrzymywanym z glinokrzemu, można wydajność podnieść przez wzbogacenie glinokrzemu w krzem na drodze trawienia go kwasem solnym.

Przykład I. Żelazokrzem (70—95% **Si**) miele się w młynie kulowym do otrzymania produktu dającego się przesiać przez sito o około 100 oczkach na 1 cm^2 . Produkt ten miesza się następnie z drobno zmieloną siarką, utleniaczem i katalizatorem w następującym stosunku wagowym zależnie

żelazokrzem 1 kg,
siarka 2,5 kg,
utleniacz: NaClO_2 20—60 g lub NaNO_2 50—100 g
lub BaO_2 100—250 g,
katalizator: S_2Cl_2 100—200 g

Mieszaninę umieszcza się w pionowej rurze ceramicznej, której dolny koniec umieszczony jest w piasku. Reakcję inicjuje się od góry za pomocą magnezu metalicznego z utleniaczem. Reakcja jest egzotermiczna. Po zakończeniu reakcji i ostygnięciu rury, rurę tę rozбивa się, a surowy siarczek krzemu w postaci stopionej szarej masy poddaje się młoinieniu w młynie kulowym. Otrzymany produkt zawiera średnio około 60—80% dwusiarczku krzemu i w tej postaci może być użyty dla syntezy związków krzemooorganicznych.

Przykład II. Glinokrzem (o zawartości powyżej 60% **Si**) przygotowany jak w przykładzie I, miesza się z pozostałymi składnikami w następującym stosunku w zależności

glinokrzem techniczny 1 kg,
siarka 2,4 kg,
utleniacz: NaClO_2 40—60 g lub NaNO_2 80—100 g
lub BaO_2 około 150—250 g,
katalizator: — chlorki siarki około 80—120 g.

Reakcję prowadzi się, jak w przykładzie I. Otrzymany produkt zawiera średnio około 45% dwusiarczku krzemu.

Aby otrzymać wyżej procentowy produkt, należy zmielony glinokrzem wytrawić kwasem solnym (1:1) i po odsączeniu i wysuszeniu postępować, jak opisano w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwusiarczku krzemu, znamienny tym, że techniczny żelazokrzem lub glinokrzem poddaje się reakcji z siarką przy użyciu utleniaczy w postaci soli, zwłaszcza NaClO_2 , NaNO_2 , KMnO_4 , BaO_2 , Na_2O_2 oraz chlorków siarki jako katalizatora, przy czym reakcję inicjuje się przez zapalenie magnezu i następnie prowadzi się ją jako proces samorzutny w temperaturze 500—600°C.

Wiesław Wojnowski
Aleksander Falkowski
Michał Czajnik
Zastępca: inż. J. Felkner
rzecznik patentowy

