

SÍNTESE DE TETRACLORETO DE SILÍCIO - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA, ALTURA E POROSIDADE DO LEITO NA CLORAÇÃO DO SILÍCIO

- E. S. M. Seo; E. A. Brocchi; R. J. de Carvalho; E. P. Soares e M. Andreoli
- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Caixa Postal 11049, Pinheiros, CEP 05499-970, São Paulo, S.P.
E-mail: esmiyseo@net.ipen.br
 - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rua Marquês de São Vicente, 225
Gávea, CEP22452, Rio de Janeiro, R.J.

RESUMO

O tetracloreto de silício vem sendo cada vez mais utilizado como material de partida para a obtenção de materiais cerâmicos empregados nos mais diferentes campos de aplicações. Entre estes destacam-se os cerâmicos estruturais covalentes, os substratos eletrônicos, as fibras ópticas e os materiais compósitos finamente dispersos. O tetracloreto de silício pode ser obtido diretamente a partir da cloração do silício elementar. Neste trabalho estudou-se a cinética de obtenção de SiCl_4 em leito fixo, a partir da cloração de partículas Si elementar, em função das dimensões e porosidades do leito e da temperatura de reação. Verificou-se que nas condições estudadas, a reação de cloração das partículas de silício com granulometria – 4 +14 malhas Tyler é mais favorecida na temperatura de 700°C e em leitos com maior dispersão de sólidos e com menor altura.

Palavras – Chaves: Cloração, Silício, Cerâmicas Covalentes.

INTRODUÇÃO

O tetracloreto de silício é reconhecido como um importante precursor para as cerâmicas covalentes de vasta aplicabilidade em diversos segmentos das indústrias.

Este insumo é utilizado como matéria prima para obtenção de pós cerâmicos de nitreto de silício (Si_3N_4) e de filtros rígidos cerâmicos à base de carbetto de silício (SiC).

As cerâmicas de nitreto de silício ocupam uma importante posição na classe de materiais de alto desempenho, utilizados para fabricação de ferramentas de corte, válvulas, rolamentos de alta velocidade, rotores turbo compressores, selos mecânicos, trocadores de calor, componentes de motores à combustão, entre outras aplicações⁽¹⁾. As características ideais dos pós cerâmicos de Si_3N_4 para que alcancem as melhores propriedades, como pequeno tamanho de partículas, estreita distribuição do tamanho de partícula, alta pureza química, forma esférica ou equiaxial da partícula e controle das fases α e β presentes no pó de Si_3N_4 são obtidas através das reações de síntese em fase vapor, a partir de tetracloreto de silício^{(2), (3), (4)}.

O desenvolvimento do processo de obtenção de filtros rígidos cerâmicos vem atualmente sendo estudado devido à grande aplicabilidade destes na limpeza de gases quentes que permitem a remoção de poluentes e no reaproveitamento energético do processo envolvido. Uma das rotas para a obtenção de filtros rígidos cerâmicos consiste na reação do tetracloreto de silício com fibras de carbono^{(5), (6), (7)}.

O presente trabalho procurou estudar a cinética da cloração de partículas de Si elementar nas faixas granulométricas de -4 +14 malhas Tyler e -65 +200 malhas Tyler. Foram estudadas a influência de variáveis de processo tais como temperatura de reação, altura e porosidade do leito na cinética da reação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias primas e reagentes

A matéria prima empregada nos ensaios de cloração consistiu de silício grau metalúrgico (Si - GM) proveniente da redução carbotérmica de quartzito, produzido pela empresa Camargo Correia.

Após a britagem e moagem desse material, selecionou - se o mesmo em duas faixas granulométricas (-4+14, e -65+200 malhas Tyler), contendo como principais impurezas ferro (~2200 ppm), titânio (~1880 ppm), cálcio (~1000 ppm), alumínio (~280 ppm), magnésio (~200 ppm), boro (~150 ppm), carbono (~80 ppm) e enxofre (~38

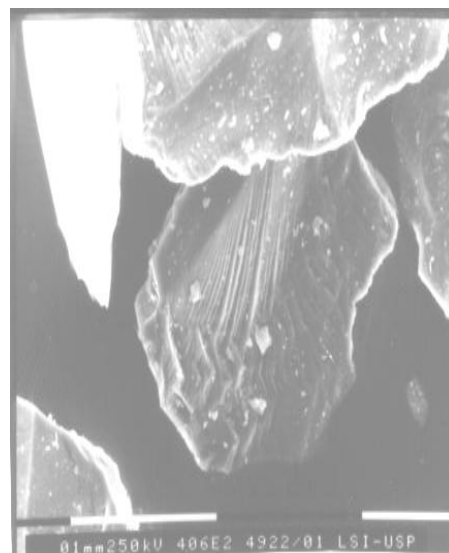
ppm). Estas impurezas foram determinadas por espectrografia de emissão óptica, fluorescência de raios X e analisador de carbono e enxofre.

Os reagentes utilizados foram soluções de soda cáustica a fim de neutralizar o excesso de gás cloro na saída dos condensadores e os gases usados nos ensaios de cloração foram o gás cloro com pureza igual a 99,999%, procedência Sabará e o gás argônio tipo U, fornecido pela Oxigênio do Brasil.

Para uma avaliação qualitativa da superfície do Si - GM antes da cloração, utilizou-se a técnica de análise por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias destas superfícies apresentadas na Figura 1 para as amostras de silício com granulometria -4+14 e -65+200 malhas Tyler, ilustram superfícies fraturadas e sem presença de poros. Tais fraturas são provavelmente advindas das etapas de britagem e moagem de blocos de silício.



-4+14 malhas Tyler (aum. 1000x)



-65+200 malhas Tyler (aum. 100x)

Figura 1: Superfícies de Si - GM antes da cloração

Procedimento experimental

O procedimento de cloração adotado consistiu, inicialmente, na pesagem da amostra de Si - GM com uma determinada altura do leito e granulometria especificada. A amostra de Si - GM era introduzida no reator de quartzo que já continha uma atmosfera inerte de argônio. Ao atingir a temperatura de ensaio, o argônio era substituído pelo gás cloro com uma vazão pré - determinada (1,80 L/min), pressão

(1 atm) e por um tempo pré - fixado (5 a 30 min). No término do ensaio, o fluxo de cloro era interrompido e o gás argônio injetado novamente para o resfriamento da amostra e para a purga da linha de cloração por 10 a 15 minutos. Finalmente, o leito era retirado do forno, resfriado em um dessecador, pesado, analisado quantitativamente e caracterizado fisicamente.

O procedimento analítico adotado para os ensaios foi baseado no método gravimétrico, ou seja, perda de massa de silício, a cada instante, em relação à massa inicial.

A Figura 2 apresenta uma representação esquemática do arranjo experimental do processo de cloração de silício.

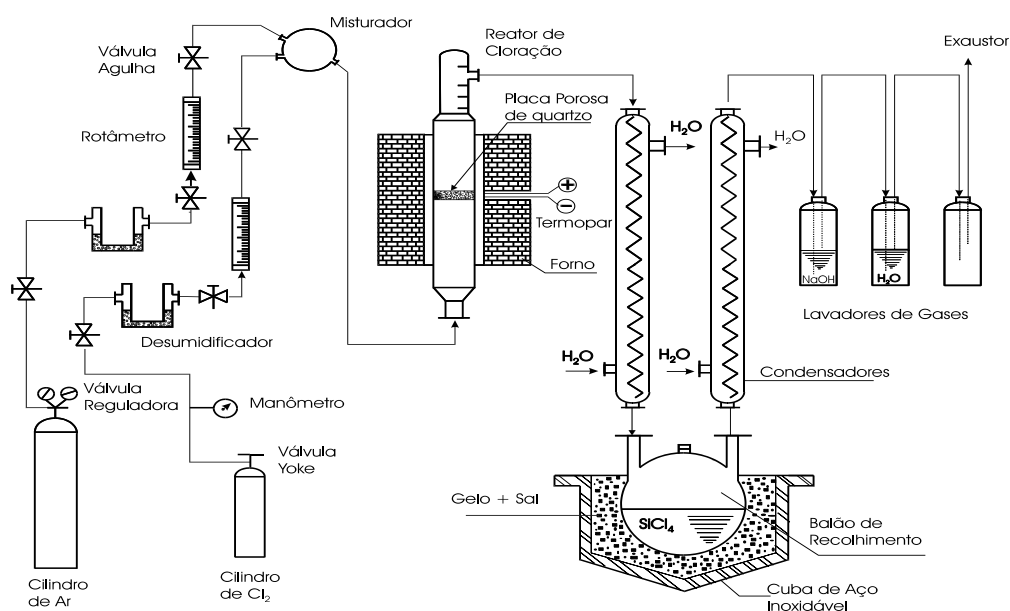


Figura 2: Representação esquemática do sistema de cloração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições adotadas no estudo da influência da altura e da porosidade do leito para as granulometrias -4+14 e -65 +200 malhas Tyler e para temperaturas de reação à 550 °C e à 700 °C estão listadas na Tabela I.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curva cinéticas de conversão percentual de silício ao longo do tempo para as granulometrias -4 +14 e -65 +200 malhas Tyler. Comparando os resultados apresentados nestas Figuras, observa - se que em ambas as temperaturas (550 e 700 °C), tanto para o leito profundo (10mm) como para o leito raso (5mm), o aumento da compactação é responsável pelo decréscimo na conversão

Tabela I: Dados experimentais adotados nos ensaios de cloração

Altura do leito (mm)	Temperatura (°C)	Vazão de cloro (L/min)	P _{Cl₂} (atm)	Porosidade -4 +14 malhas Tyler	Porosidade -65 +200 malhas Tyler
2,5	550, 700	1,80	1	0,2800 (n/comp)	0,2667 (n/comp)
5,0	550, 700	1,80	1	0,2709 (n/comp) 0,2118 (comp)	0,2658 (n/comp) 0,2276 (comp)
10,0	550, 700	1,80	1	0,2914 (n/comp) 0,2100 (comp)	0,2676 (n/comp) 0,2076 (comp)

percentual do silício ao longo do tempo. Ou seja, as conversões percentuais mais elevadas são obtidas para as condições em que o leito é constituído de partículas grosseiras, não compactadas e de menor altura (máximo de 99%) e as menores para as frações finas, compactadas e maior altura (máximo de 30%).

Para o leito não compactado, Figura 3 (a), nota-se uma tendência, tanto a 550°C como a 700°C, no sentido de que os menores leitos são responsáveis por maiores conversões. Esta constatação inverte-se quando a análise é feita em termos de massa volatilizada, Figura 5 (a). Tais resultados confirmam que o leito constituído de partículas grosseiras (-4+14 malhas) sem compactação ($\varepsilon = 0,2800$, $\varepsilon = 0,2709$ e $\varepsilon = 0,2914$) caracteriza um sistema reacional silício/cloro de boa permeabilidade. Portanto, devido à fácil passagem do gás cloro pelo interior do leito, tanto a 550°C como a 700°C, observa-se uma maior quantidade de silício reagido para uma maior disponibilidade de massa, embora tal acréscimo não seja, necessariamente, proporcional à massa inicial. Se assim fosse, as conversões percentuais seriam equivalentes ao longo do tempo.

Para o leito compactado verifica-se um acréscimo nos níveis percentuais de conversão com o aumento da altura, o qual é mais nítido para os ensaios à 700°C, Figura 3 (b). Todavia, observa-se, também, que as conversões máximas obtidas estão abaixo de 30%. Por outro lado, a Figura 5 (b), indica a mesma tendência observada para o leito compactado, ou seja, uma maior quantidade de silício reagido como decorrência de uma maior disponibilidade de massa (maior altura do leito). Tais

resultados permitem concluir que a altura do leito pode causar efeitos variados (dependentes da relação massa convertida/massa inicial) em situações operacionais onde a passagem do cloro pelo leito é dificultada (leito compactado). Neste caso, além de baixas conversões, Figura 3 (b), nota – se que a altura do leito é responsável por variações mais significativas na massa convertida do que a temperatura, Figura 5 (b), o que está coerente com um sistema reacional em condições tipicamente controladas por transferência de massa.

Os resultados da cloração de partículas finas, (-65+200 malhas Tyler), não compactadas, constantes nas Figuras 4 (a) e 6 (a), são semelhantes àqueles obtidos para a granulometria grosseira. Ou seja, para ambas as temperaturas de reação, observa-se um aumento nas conversões percentuais à medida em que diminui a altura do leito. Todavia, ainda para o leito não compactado, observa-se que o decréscimo da altura do mesmo é responsável pela diminuição da massa volatilizada de silício em função de uma menor massa inicial disponível para a reação. Tais resultados indicam que o leito não compactado de partículas finas ainda apresenta uma razoável permeabilidade, embora seja caracterizado por um decréscimo de k_g (em relação ao leito de partículas grosseiras) e, conseqüente, um aumento da resistência ao transporte por difusão através do filme gasoso.

Para o leito compactado de partículas finas, Figura 4 (b) mostra nitidamente que as conversões percentuais ao longo do tempo são equivalentes para as alturas de 5 e 10mm nas duas temperaturas de reação (550 e 700°C). Tal resultado é típico de sistemas onde existe semelhança de permeabilidade, a qual pode se dar em situações que caracterizem alta ou pequena permeabilidade. A análise em termos de massa volatilizada de silício, Figura 6 (b), mostra o esperado crescimento de massa reagida com o aumento da altura do leito, constatando a mesma tendência observada para o leito não compactado. Tais resultados permitem concluir que o efeito da altura do leito não é tão significativo na componente associada com a transferência de massa como aquele identificado quando do estudo da compactação. Constata-se também que o leito compactado de partículas finas, embora seja o que apresenta menor permeabilidade, é aquele que conduz a resultados semelhantes em termos de silício percentual volatilizado, qualquer que seja a altura do leito (5 e 10mm) e temperatura ensaiada (550 e 700°C).

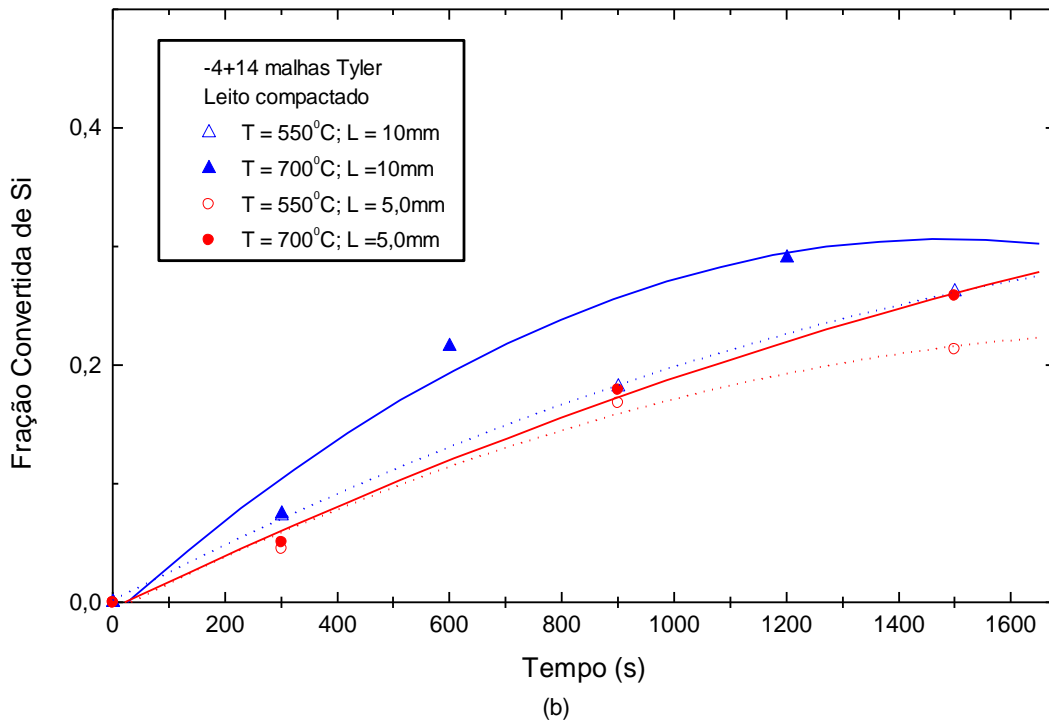
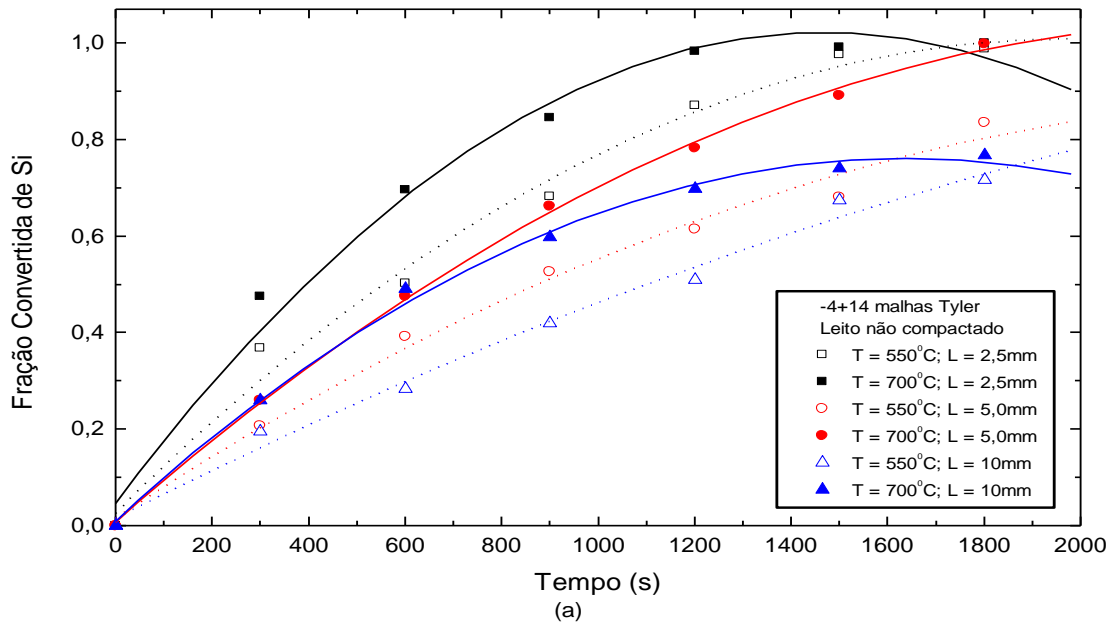


Figura 3: Curvas cinéticas de conversão percentual de silício (-4 +14 malhas Tyler) para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).

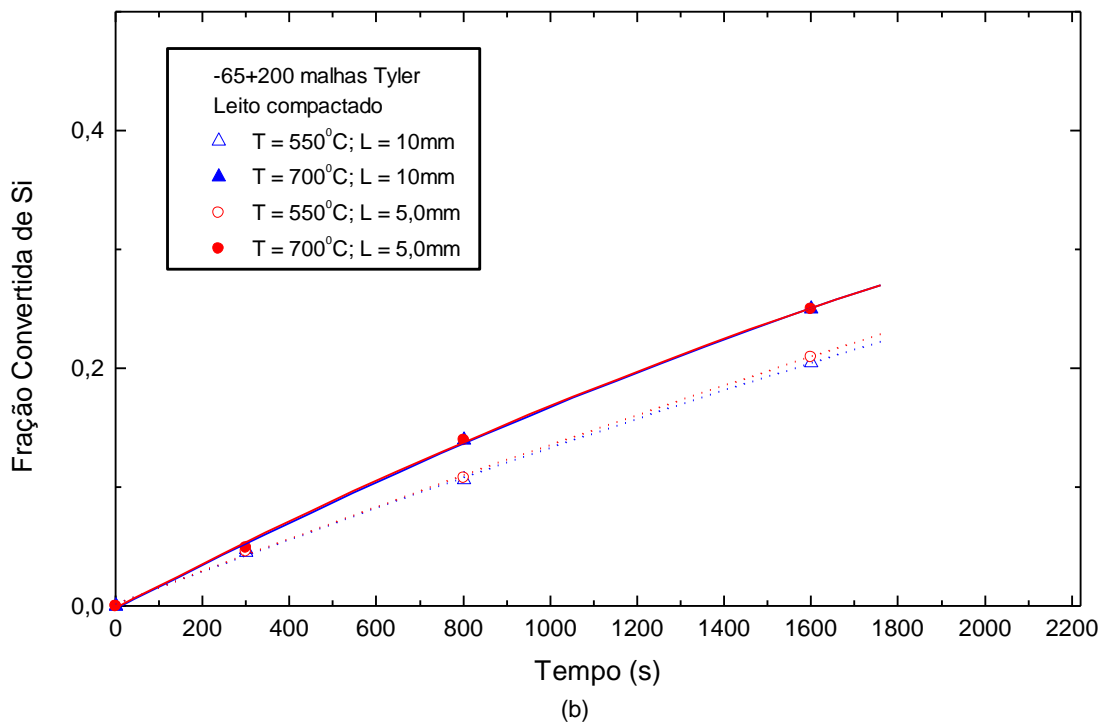
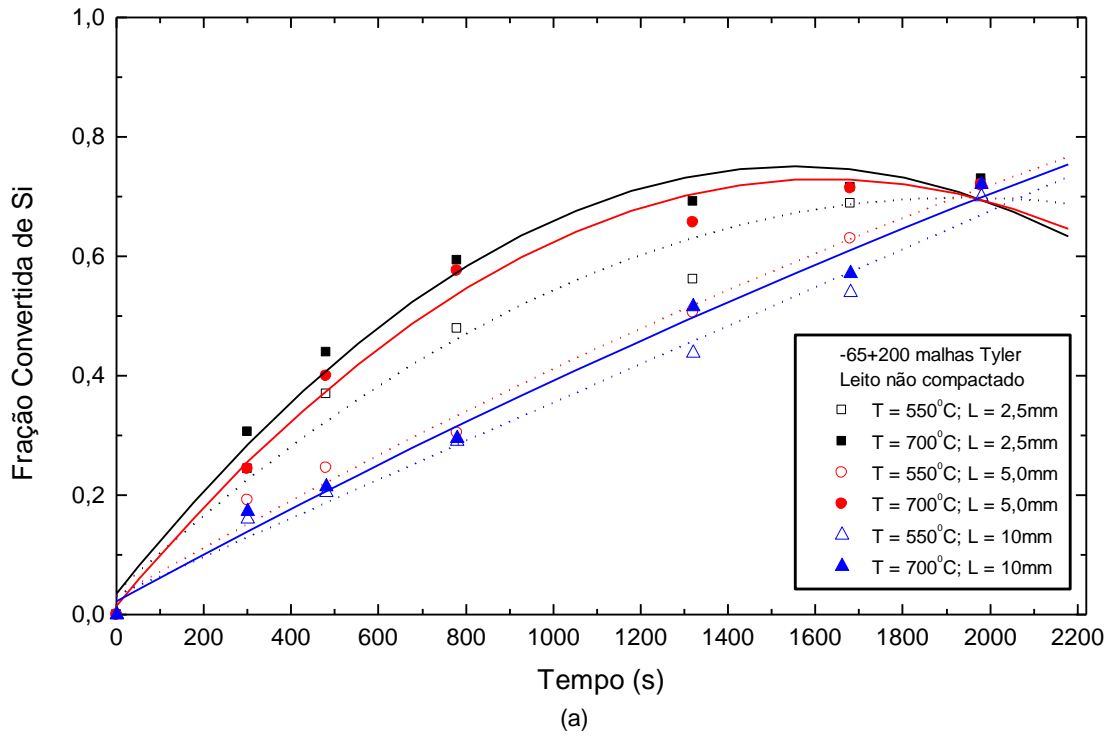
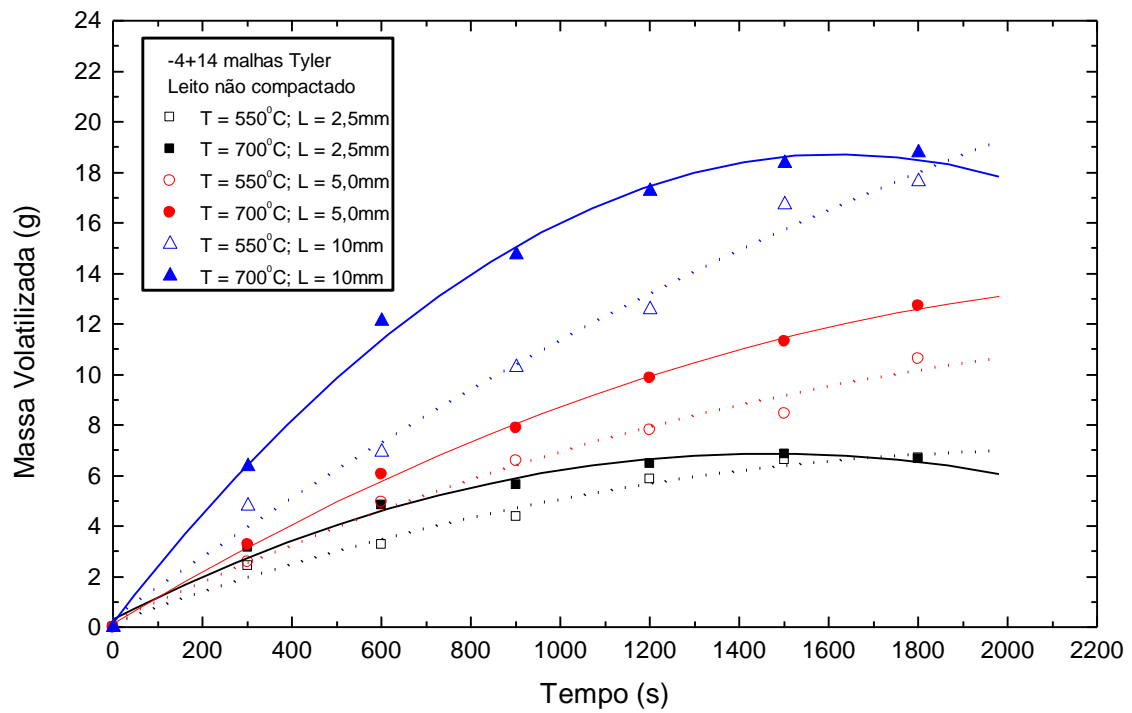
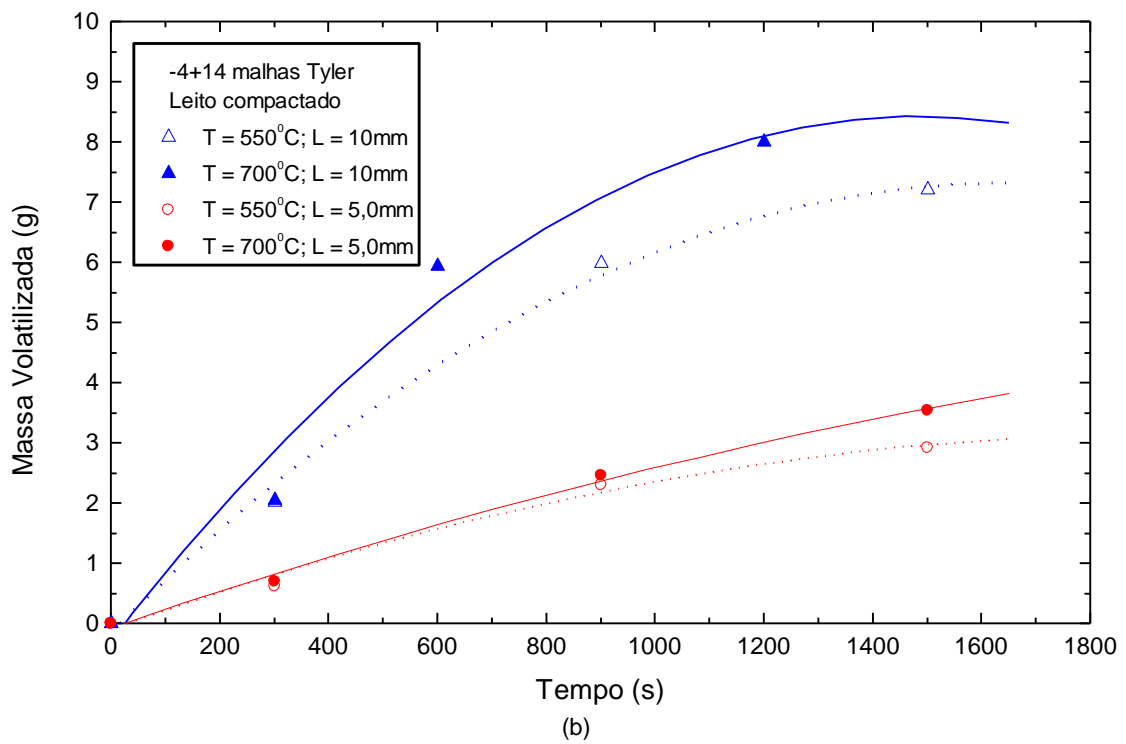


Figura 4: Curvas cinéticas de conversão percentual de silício (-65 +200 malhas Tyler) para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).



(a)



(b)

Figura 5: Massas volatilizadas de silício (-4 +14 malhas Tyler) para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).

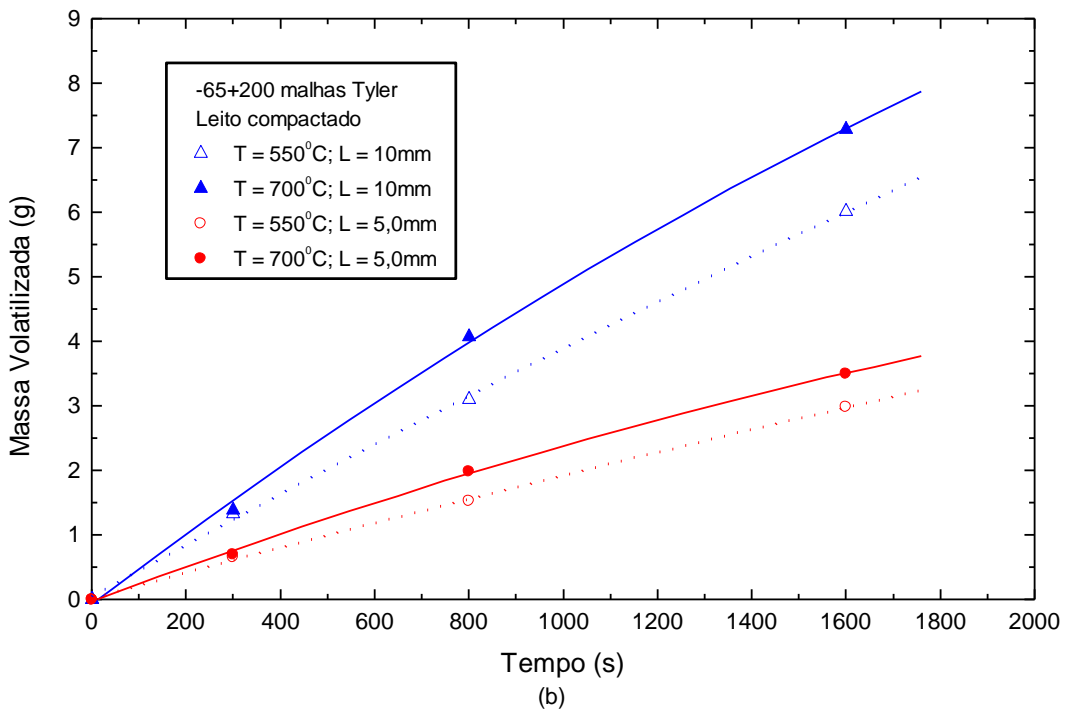
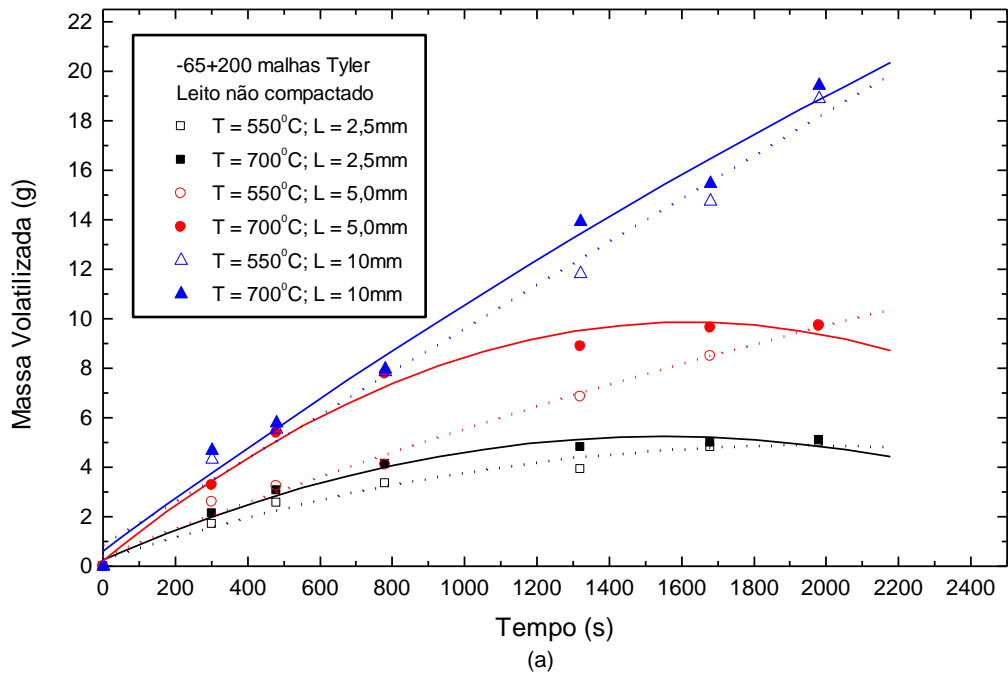


Figura 6: Massas volatilizadas de silício (-65 +200 malhas Tyler) para diferentes alturas do leito: não compactado (a) e compactado (b).

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos permite concluir que:

- i. Com a diminuição da faixa granulométrica das partículas de -4+14 para -65+200 malhas Tyler, há um decréscimo nas conversões de silício para as temperaturas de reação de 550°C e 700°C e alturas do leito de 5 e 10mm, decorrentes alterações nas condições de transferência de massa. Nestes casos, as conversões máximas estão entre 98% e 70%.
- ii. A compactação do leito é responsável pelo decréscimo na conversão de silício, tanto no que se refere aos seus níveis percentuais como em termos de massa reagida.
- iii. O aumento da altura do leito é responsável pelo acréscimo da massa volatilizada de silício ao longo do tempo, embora tal fato só ocorra de forma proporcional à disponibilidade da massa inicial, para o leito constituído de partículas finas e compactadas.
- iv. As conversões percentuais mais elevadas são obtidas para as condições em que o leito é constituído de partículas grosseiras, não compactadas e de menor altura (máximo de 99%) e as menores para as frações finas, compactadas e maior altura (máximo de 30%).
- v. A permeabilidade do sistema reacional silício/cloro (facilidade de passagem do gás cloro pelo interior do leito) é sensível à variações nas condições experimentais. Esta variável pode ser responsável por conversões percentuais equivalentes (leito compactado de partículas finas), aumento das conversões percentuais com o decréscimo da altura (partículas grosseiras e finas não compactadas) e aumento destas conversões com o incremento da altura (leito compactado de partículas grosseiras).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 1.D. J. GODEREY, J. Britishi Interplanetary Soc. **22** (1969) pp. 353-368.
2. I. KIMURA et al., J. Materials Science Letters, **7** (1988) pp. 66-68.
3. L.M. SHEPPARD, Advanced Materials & Processes Metal Progress **4** (1987), pp.53-58.

4. R. A. L. DREW, Cerâmica **35**, 237 (1989) pp. 129.
5. J. JALOVAARA, Gas Cleaning at High Temperatures, Clift and Seville A&P, U. K. (1993).
6. N. E. FERNANDES & G. R. GAVALAS, Chem. Eng. Science **53**, 5 (1998) pp. 1049 - 1058.
7. H. BARTHEL, M. HEINEMANN, M. STINTZ, B. WESSELY, Chem. Eng. & Tech. **21**, 9 (1998) pp. 745 - 752.

SYNTHESIS OF SILICON TETRACHLORIDE - STUDY OF THE INFLUENCE OF THE TEMPERATURE, HEIGHT AND POROSITY OF THE BED IN SILICON CHLORINATION

ABSTRACT

The use of silicon tetrachloride in the production of ceramic materials (ceramic structural covalents, the electronic substract, the optic fibers and the material composites finely dispersed) has been increased recently. The silicon tetrachloride can be obtained directly from the silicon metallic chlorination. In this work it was studied the kinetics of Si - Cl₂ reaction in a fixed bed. It was observed that at 700 °C the best reaction conditions is for particles size in the range -4+14 Mesh and bed with high dispersion and smaller height.

Key words: Chlorination, Silicon, Ceramic Covalents