



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 154 027** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁷ **C 01 G 9/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98121200/12, 23.11.1998

(24) Дата начала действия патента: 23.11.1998

(46) Дата публикации: 10.08.2000

(56) Ссылки: SU 1775367 A1, 15.11.1992. EP 0195911 A2, 01.10.1986. EP 0640565 A1, 01.03.1995. EP 0768277 A1, 16.04.1997. SU 874630 A, 23.10.1981. SU 1721020 A1, 23.03.1992.

(98) Адрес для переписки:
603106, г.Н.Новгород, ул. Васюнина 4,
корп.2, кв.47, Циновому Ю.Н.

(71) Заявитель:
Акционерное общество "Оксимет"

(72) Изобретатель: Фещенко И.А.,
Кузнецов Л.К., Кавитов П.Н., Циновой
Ю.Н., Молянов А.Н., Тайнов А.В., Новоторов
Ю.Н., Тарасов С.В.

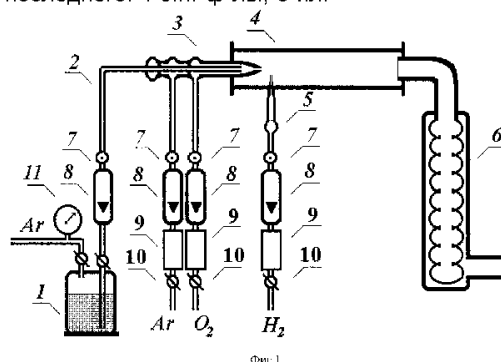
(73) Патентообладатель:
Акционерное общество "Оксимет"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА ОКИСЛЕНИЕМ ДИМЕТИЛ- ИЛИ ДИЭТИЛЦИНКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области технологии неорганических материалов, в частности к получению оксида цинка окислением диметил- или диэтилцинка. Сущность изобретения: способ получения оксида цинка осуществляют путем разбавления диметил- или диэтилцинка органическим растворителем в соотношении 1: (1-4) по объему перед их распылением в среде кислорода и сжиганием образующихся при этом аэрозолей. Согласно изобретению упрощается процесс получения оксида цинка и улучшается кристаллическая структура

последнего. 1 з.п. ф-лы, 8 ил.



RU 2 1 5 4 0 2 7 C 1

RU 2 1 5 4 0 2 7 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 154 027** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁷ **C 01 G 9/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98121200/12, 23.11.1998

(24) Effective date for property rights: 23.11.1998

(46) Date of publication: 10.08.2000

(98) Mail address:
603106, g.N.Novgorod, ul. Vasjunina 4,
korp.2, kv.47, Tsinovomu Ju.N.

(71) Applicant:
Aktionernoe obshchestvo "Oksimet"

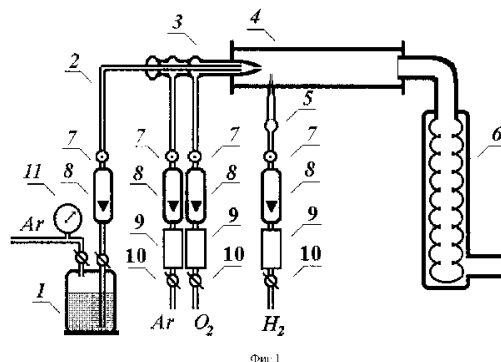
(72) Inventor: Feshchenko I.A.,
Kuznetsov L.K., Kavitev P.N., Tsinovoj
Ju.N., Moljanov A.N., Tajnov A.V., Novotorov
Ju.N., Tarasov S.V.

(73) Proprietor:
Aktionernoe obshchestvo "Oksimet"

(54) **METHOD OF PREPARING ZINC OXIDE BY OXIDATION OF DIMETHYL- OR DIETHYL ZINC**

(57) Abstract:

FIELD: technology of inorganic materials, more particularly preparation of zinc oxide by oxidation of dimethyl- or diethyl zinc.
SUBSTANCE: method is carried out by dilution of dimethyl- or diethyl zinc with organic solvent in 1: (1-4) ratio by volume prior to spraying thereof in oxygen and combustion of the resulting aerosols.
EFFECT: simplified process for preparing zinc oxide and improved crystalline structure thereof. 2 cl, 8 dwg



RU 2 1 5 4 0 2 7 C 1

RU 2 1 5 4 0 2 7 C 1

Изобретение относится к области технологии неорганических материалов, в частности к получению оксида цинка из его алкильных соединений - диметил- и диэтилцинка.

Оксид цинка широко используется в электронике в составе полупроводниковых, ферромагнитных и люминофорных материалов, а также в волоконной оптике и других отраслях новой техники.

К материалу, используемому для этих целей, предъявляются высокие требования по чистоте, фазовому и гранулометрическому составу, насыпной плотности, удельной поверхности. Для получения оксида с необходимыми физико-химическими свойствами удобно использовать алкильные соединения цинка-диметил- и диэтилцинк.

Известен способ получения оксида цинка окислением диметил- или диэтилцинка [А. с. SU N1775367A1, класс C 01 G 9/02, опубл. БИ N42 от 15.11.92]. Окисление осуществляют путем взаимодействия этих соединений с абсолютным этиловым спиртом с последующей обработкой реакционной смеси водным раствором аммиака и прокаливанием выпадающего при этом осадка. Смешение алкильных соединений цинка с этиловым спиртом осуществляют при температуре (-115) - (-130)°C и давлением 10⁻² мм Hg, после чего смесь размораживают и выдерживают при комнатной температуре в течение 2-3 часов.

При этом происходит алкоголиз диметил- или диэтилцинка, приводящий к образованию в реакционной смеси этилата цинка [Zn(OC₂H₅)₂]. При обработке реакционной смеси водным раствором аммиака этилат цинка превращается в соответствующий гидроксид Zn(OH)₂, выпадающий в осадок. В результате прокали этого осадка при температуре 750-800°C образуется конечный продукт - оксид цинка. Таким образом известный способ заключается в окислении диметил- или диэтилцинка путем их взаимодействия с химическими реагентами. В описанном способе такими окисляющими реагентами являются абсолютный этиловый спирт и водный раствор аммиака.

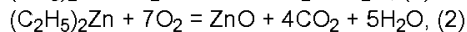
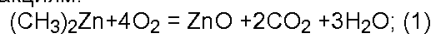
Этот известный способ, заключающийся в окислении диметил- или диэтилцинка, выбран в качестве прототипа предлагаемого изобретения, как наиболее близкий к нему по назначению, технической сущности и достигаемому эффекту.

Основными недостатками прототипа являются многостадийность и трудоемкость процесса, а также несовершенство кристаллической структуры получаемого оксида цинка. Несовершенство кристаллической структуры характерно для всех "мокрых" способов, связанных с использованием жидких реагентов, выпадением твердых осадков из жидкой фазы и прокалкой этих осадков, приводящих к спеканию мелкодисперсных частиц в агрегаты с дефектной структурой.

Задачей предлагаемого изобретения является упрощение процесса получения оксида цинка и улучшение его кристаллической структуры.

Упрощение процесса достигается тем, что в известном способе получения оксида цинка путем взаимодействия диметил- или диэтилцинка с окисляющим реагентом в

качестве последнего используют кислород. Этот реагент превращает диметил- или диэтилцинк в оксид цинка в одну стадию по реакциям:



Эти реакции сопровождаются выделением значительного количества тепла, что позволяет реализовать их в режиме горения. Для интенсификации процесса горения его осуществляют путем распыления жидких алкильных соединений цинка в среде газообразного кислорода до аэрозольного состояния. Аэрозольная смесь диметил- или диэтилцинка с кислородом самовоспламеняется и сгорает с образованием мелкодисперсного оксида цинка, не требующего последующей термообработки. Однако полученный продукт имеет несовершенную кристаллическую структуру. Под электронным микроскопом видно, что он представляет собой агрегаты из сросшихся между собой кристаллических зародышей субмикронных размеров. Эти агрегаты имеют многочисленные дефекты по объему - поры, трещины, пустоты. Образование таких дефектов обусловлено неравновесными условиями формирования частиц в пламени, происходящего путем гомогенной конденсации образующихся при горении паров оксида цинка. Эти пары сильно пересыщены, что приводит к их спонтанной конденсации в виде кристаллических зародышей. В условиях массовой конденсации из пересыщенного пара зародыши хаотически сталкиваются между собой и срастаются в агрегаты неправильной формы с многочисленными пустотами и трещинами.

Улучшение кристаллической структуры оксида цинка достигается тем, что перед окислением диметил- или диэтилцинка кислородом их разбавляют органическим растворителем в соотношении 1:(1-4) по объему. При этом в качестве органического растворителя используют нормальные углеводороды с числом атомов углерода в молекуле от 6 до 8, то есть гексан, гептан или октан. Эти растворители являются горючими веществами и характеризуются значительной теплотой сгорания. Поэтому предварительное разбавление ими диметил- или диэтилцинка приводит к снижению их концентрации в аэрозольной смеси, подаваемой на сжигание, но не нарушает режима горения - не снижает температуры пламени. В результате разбавления снижается концентрация паров оксида цинка в продуктах сгорания, то есть уменьшается степень пересыщенности этих паров. А это в конечном итоге снижает скорость их конденсации и улучшает кристаллическую структуру образующихся частиц оксида цинка.

Одновременно разбавление диметил- или диэтилцинка перед их распылением в среде кислорода и сжиганием повышает безопасность осуществления этого процесса, поскольку смеси, содержащие не более 50% диметил- или диэтилцинка, то есть разбавленные не менее чем 1:1 по объему на воздухе, не самовоспламеняются. Поэтому при аварийных разливах уменьшается вероятность возгорания и возникновения пожара.

В качестве органического растворителя

для разбавления диметил- или диэтилцинка используют нормальные углеводороды с числом атомов углерода в молекуле от 6 до 8. Теплоты сгорания этих углеводородов наиболее близки к теплотам сгорания алкильных соединений цинка:

$$Q_{\text{сгор.}}(\text{CH}_3)_2\text{Zn}=7,1 \text{ ккал/см}^3;$$

$$Q_{\text{сгор.}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}=7,9 \text{ ккал/см}^3;$$

$$Q_{\text{сгор.}}\text{C}_6\text{H}_{14}=7,6 \text{ ккал/см}^3;$$

$$Q_{\text{сгор.}}\text{C}_7\text{H}_{16}=7,9 \text{ ккал/см}^3;$$

$$Q_{\text{сгор.}}\text{C}_8\text{H}_{18}=8,1 \text{ ккал/см}^3.$$

Поэтому использование этих растворителей не изменяет тепловых характеристик процесса сжигания аэрозольных смесей, а только снижает концентрацию в них алкильных соединений цинка, что в конечном итоге улучшает кристаллическую структуру образующихся частиц оксида цинка. Разбавление диметил- или диэтилцинка этими растворителями осуществляют в соотношении 1: (1-4) по объему.

Смеси, разбавленные меньше чем 1:1, то есть содержащие более 50% алкильного соединения, на воздухе самовоспламеняются и поэтому являются источниками повышенной опасности. При такой степени разбавления также не обеспечиваются оптимальные условия формирования частиц оксида цинка, в результате чего они имеют многочисленные дефекты кристаллической структуры. Разбавление диметил- или диэтилцинка в соотношении больше, чем 1:4, то есть до их концентрации в смеси, меньшей 20% объемных, не имеет смысла, поскольку уже не улучшает более кристаллической структуры оксида цинка и не повышает безопасности процесса его получения.

Использование в качестве окисляющего реагента кислорода, а также предварительное разбавление диметил- или диэтилцинка гексаном, гептаном, октаном в соотношении 1:(1-4) по объему являются существенными признаками предлагаемого изобретения, обеспечивающими упрощение и повышение безопасности процесса получения оксида цинка и улучшение его кристаллической структуры.

Указанные признаки неизвестны из открытых источников научно-технической информации и являются новыми.

Предлагаемое изобретение осуществляют следующим образом: в расходной емкости

готовят раствор диметил- или диэтилцинка в гексане, гептане или октане в соотношении из интервала 1:(1-4), то есть от 1:1 до 1:4. Приготовление смеси осуществляют в атмосфере инертного газа, исключающей контакт алкильных соединений с кислородом и влагой воздуха. Расходную емкость с раствором присоединяют к установке, изображенной на фиг.1. Смесь из расходной емкости (1) подают по гибкому трубопроводу (2) на многоканальную форсунку (3), введенную в трубчатый реактор (4). Форсунка осуществляет распыление подаваемой смеси в среде кислорода до аэрозольного состояния. Аэрозольная смесь в реакторе воспламеняется от введенного в него запальника (5) и сгорает с образованием мелкодисперсного оксида цинка, который улавливается на выходе системой фильтров (6), а газообразные продукты сгорания (углекислый газ и пары воды) сбрасываются в атмосферу. Позицией 7 обозначены игольчатые вентили тонкой регулировки, 8 - ротаметры, 9 -фильтры Петрянова, 10 - краны, 11 - манометр.

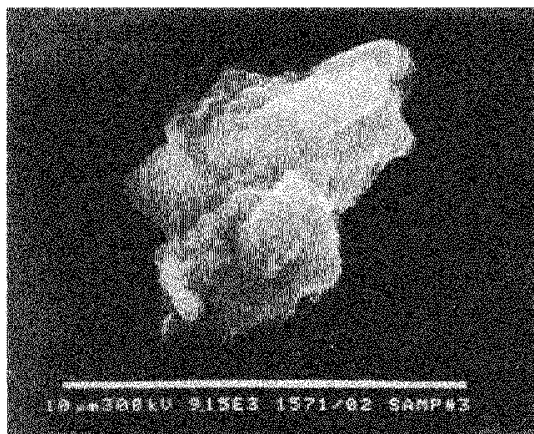
Микрофотографии образцов оксида цинка, полученных из диметил- или диэтилцинка при различных степенях их разбавления, приведены на фиг. 2-8.

Из приведенных чертежей видно, что предварительное разбавление диметил- или диэтилцинка гексаном, гептаном или октаном в соотношении 1:(1-4) улучшает кристаллическую структуру получаемого оксида цинка. Одновременно разбавление повышает безопасность проведения этого процесса. А использование в качестве окисляющего реагента кислорода упрощает процесс получения оксида, делая его одностадийным.

Формула изобретения:

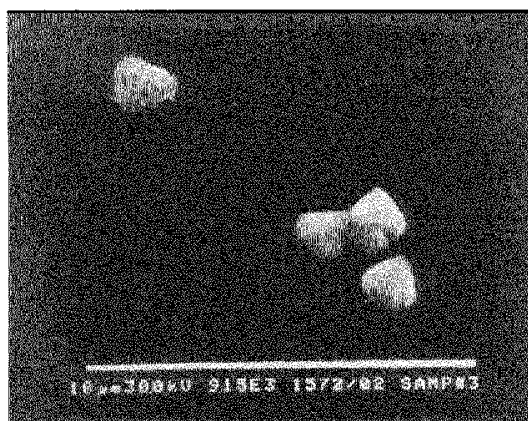
1. Способ получения оксида цинка взаимодействием диметил- или диэтилцинка с окисляющим реагентом, отличающийся тем, что в качестве окисляющего реагента используют кислород, а перед взаимодействием диметил- или диэтилцинк разбавляют органическим растворителем в соотношении 1 : (1 - 4) по объему.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют нормальные углеводороды с числом атомов углерода в молекуле 6 - 8, (гексан, гептан, октан).



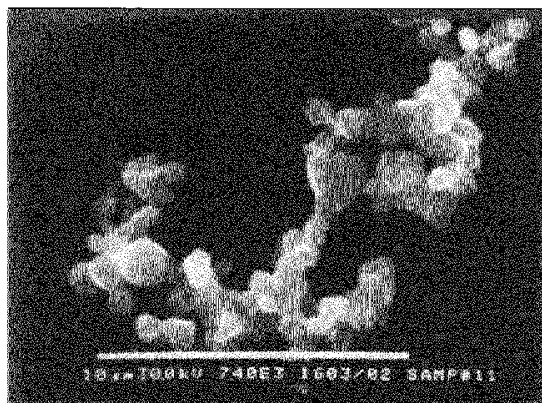
Образец оксида цинка, полученный окислением диэтилцинка, разбавленного гексаном в соотношении 1:0.5 по объему.

Фиг.2



Образец оксида цинка, полученный окислением диэтилцинка, разбавленного октаном в соотношении 1:1 по объему.

Фиг.3

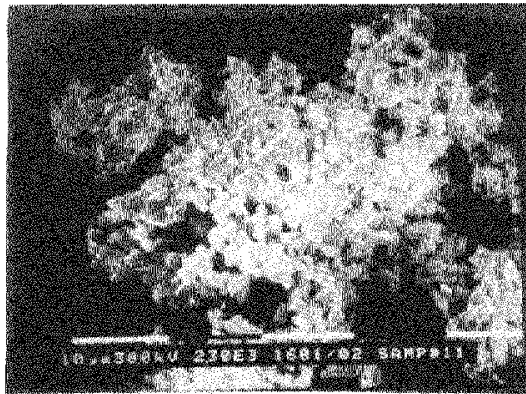


Образец оксида цинка, полученный окислением диметилцинка, разбавленного гексаном в соотношении 1:2 по объему.

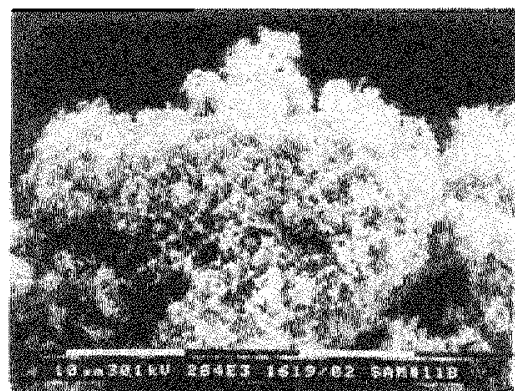
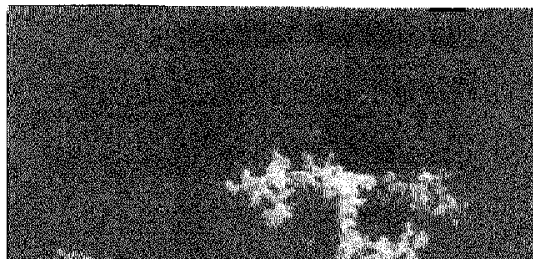
Фиг.4

RU 2154027 C1

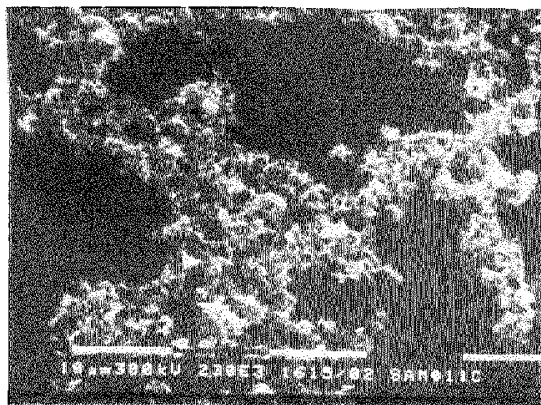
RU 2154027 C1



Образец оксида цинка, полученный окислением дистилцинка, разбавленного гексаном в соотношении 1:4 по объему.
Фиг.5



Образец оксида цинка, полученный окислением дистилцинка, разбавленного октаном в соотношении 1:4 по объему.
Фиг.7



Образец оксида цинка, полученный окислением диметилцинка, разбавленного гептаном в соотношении 1:5 по объему.

Фиг. 8

RU 2154027 C1

RU 2154027 C1