

УДК [66.011::54.057::661.718.5]:661.682(048.83)

DOI: 10.15372/ChUR2023488

EDN: XSMNRD

Синтез тетраметоксисилана из SiO₂-содержащих промышленных отходов

О. В. ПЕРЕРВА^{1,2}, М. В. ДМИТРИЕВА¹, П. А. СТОРОЖЕНКО¹

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва (Россия)

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва (Россия)

E-mail: pererva@eos.su

(Поступила 16.03.23; после доработки 27.04.23)

Аннотация

Рассмотрены опубликованные данные и выполнен анализ технологических аспектов перспективного промышленного процесса бесхлорного получения алкоксисиланов из диоксида кремния. Особое внимание обращено на ключевые вопросы, до настоящего времени не освещенные в литературе. Показано, что сырьевая база синтеза алкоксисиланов может быть расширена за счет микросилики – отхода производства кремния и ферросилиция. Экспериментально подтверждено, что гидроксид калия, используемый как катализатор синтеза алкоксисиланов, может быть рекуперирован и возвращен в процесс. Установлено, что продукты синтеза тетраметоксисилана (Si(OMe)₄) из диоксида кремния и диметилкарбоната содержат 55 компонентов (из них 45 высококипящих не идентифицировано). Основными примесями в продуктах реакции являются MeOH, CH₂O, MeOMe и (MeO)₃SiOSi(OMe)₃. Рассмотрены технологические перспективы процесса получения Si(OMe)₄ из промышленных отходов.

Ключевые слова: тетраметоксисилан, диоксид кремния, диметилкарбонат, бесхлорная технология, утилизация отходов производства

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические соединения широко применяются как в промышленности, так и в быту. Объем их производства в мире в настоящее время составляет около 4 млн т в год. При этом все виды кремнийорганической продукции в качестве единственного сырьевого источника кремния используют кремний, полученный из диоксида кремния (в основном из различных кварцитов).

Промышленное производство кремнийорганических соединений из диоксида кремния (SiO₂) основано на многостадийных процессах, первой

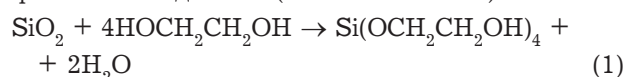
стадией которых является или восстановление SiO₂ углеродными материалами до кремния, или прямое хлорирование SiO₂ в присутствии углеродных восстановителей с образованием хлорида кремния(IV). Данные процессы характеризуются использованием значительного количества оборудования, высокими затратами энергоресурсов и сопровождаются образованием большого количества трудноутилизуемых отходов.

В связи с этим становится понятным интерес современных исследователей к разработке технологии получения кремнийорганических соединений непосредственно из SiO₂ [1]. При этом предпочтение отдается процессам, исключая-

щим использование соединений хлора в технологических циклах, поскольку их присутствие в реакционных средах как коррозионно-активных компонентов существенно удорожает производство, усложняет получение чистых конечных продуктов и приводит к образованию большого количества вредных хлорсодержащих отходов. Решение данной задачи, по образному выражению R. M. Laine, является “большим вызовом” для кремниевых химиков [2].

Синтез тетраалкоксисиланов из диоксида кремния

Принципиальная возможность прямого получения кремнийорганических соединений из диоксида кремния известна достаточно давно. В 1931 г. A. Rosenheim сообщил о синтезе катехолатов кремния из ароматического диола (пирокатехина), KOH и свежесажженного SiO₂ [3]. Пирогенный SiO₂ также может быть сырьем для получения кремнийорганических соединений, как показал в 1991 г. R. M. Laine [4], проведя реакцию диоксида кремния с простейшим алифатическим диолом (этиленгликолем) и KOH:



Вода, выделяющаяся в ходе этой реакции, отгоняется со взятым в избытке этиленгликолем. Плавленный кварц и кварциты также вступают в данную реакцию [5]. В аналогичных условиях возможно растворение SiO₂ в этиленгликоле при использовании оксидов щелочноземельных металлов (BaO, CaO, MgO) [6].

Диоксид кремния реагирует не только с ароматическими [3] и алифатическими диолами, но и с аминами [7]. Продуктами реакции при этом являются силатраны различной структуры.

Кинетические исследования показали [8], что наиболее активными катализаторами растворения кремнезема служат гидроксиды щелочных металлов. Скорость растворения SiO₂ в их присутствии на несколько порядков выше, чем при использовании органических аминных оснований. Количество растворенного в этиленгликоле SiO₂ линейно растет по мере увеличения концентрации KOH до 3 мол. %, и при 3 мол. % аморфный SiO₂ практически полностью переходит в раствор с образованием тетраорганоксисилана (Si(OCH₂CH₂OH)₄) и его олигомерных соединений. В аналогичных условиях SiO₂ может растворяться и в других алифатических диолах [2]. Эффективность процесса зависит от вида используемого SiO₂. Если для пирогенного

диоксида кремния сообщается о конверсии 98 %, то зола рисовой шелухи показывает конверсию не более 40 % (в расчете на SiO₂).

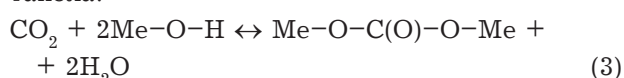
Поскольку основными целевыми продуктами являются такие мономеры, как тетраметоксисилан (ТМОС, Si(OMe)₄) и тетраэтоксисилан (ТЭОС), то в случае растворения SiO₂ в диолах необходимо проведение дополнительной стадии переэтерификации [2]. Выход тетраалкоксисилана (ТАОС) на стадии переэтерификации составляет около 50–60 %.

Учитывая очевидную схожесть процессов, можно предполагать возможность непосредственного получения ТАОС из SiO₂ и спирта по реакции:



где R = Me, Et.

Поскольку равновесие этой реакции смещено в сторону исходных компонентов, требуется эффективное удаление воды из реакционной среды. Методы обезвоживания можно условно разделить на химические (добавление в систему химических субстанций, реагирующих с водой с образованием продуктов, допускающих последующую регенерацию исходного обезвоживающего реагента) и физические (мембранное разделение и использование неорганических адсорбентов) [9], аналогичные тем, которые используются при синтезе диметилкарбоната (ДМК) из CO₂ и метанола:



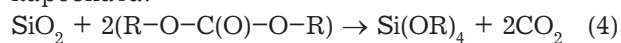
Практическое осуществление процесса по реакции (2) было выполнено в 2016 г. [10]. Образующаяся в процессе вода улавливалась или химическими методами (в ходе реакции *in situ* с органическими [10, 11] реагентами типа ацеталей или с неорганическими [12] реагентами типа CaO), или физическими методами (адсорбцией на молекулярных ситах [13]). Как обезвоживающий реагент может также применяться и ДМК [14].

При использовании в качестве обезвоживающего агента ацетала [10] за 24 ч при 240 °C выход ТМОС достигает 50–80 % в расчете на SiO₂ (менее 70 % при использовании в качестве сырья золы рисовой шелухи [11]). Одновременно образуется ацетон и до 7 % 2-метоксипропена. Также в продуктах реакции обнаружен гексаметоксидисилоксан. Содержание целевого ТМОС в реакционной смеси не превышает 20–25 мол. %.

При использовании в качестве обезвоживающего агента молекулярного сита 3А [13], помещенного в отдельную часть автоклава, сообщаю-

щуюся с реакционным объемом только по газовой фазе (*ex situ*), при 260 °С за 6 ч из SiO₂ и этанола был получен ТЭОС с выходом до 70 %. В качестве побочного продукта образуется до 16 % гексаэтоксидисилоксана. В случае удаления воды с помощью CaO, взятого при молярном соотношении CaO/SiO₂ = 3 и помещенного непосредственно в реакционный объем с этанолом и SiO₂ (*in situ*), выход ТЭОС также может достигать 70 % в расчете на SiO₂.

Получение ТАОС из SiO₂ возможно провести и в одну стадию с использованием в качестве алкокислирующего реагента диалкилкарбоната:



Впервые реакция SiO₂ с ДМК была описана в 1992 г. [15]. Катализатором этого процесса также являются гидроксиды щелочных металлов. Вода как продукт реакции в данном процессе не образуется. Источником SiO₂ могут служить различные природные материалы (например, диатомит) или продукты переработки растительного сырья (например, зола рисовой шелухи [16]). Из побочных продуктов синтеза ТМОС авторы работы [16] обнаружили только диметиловый эфир (ДМЭ). Кинетика реакции изучалась в диапазоне температур 230–330 °С [17]. Было установлено, что при повышении давления пропорционально возрастает скорость реакции.

В процессе синтеза ТМОС из SiO₂ и ДМК, часть ДМК распалась с получением побочных продуктов. Заметный распад наблюдался при температурах выше 277 °С. Так при 327 °С доля ДМК, разложившегося до ДМЭ, составляет 4 %, а при 352 °С возрастает до 25 %. Авторы [17] считают целесообразным проводить синтез при температуре не выше 300 °С, предполагая, что одновременно с основным процессом синтеза будет происходить распад ДМК, приводящий к дезактивации катализатора.

Обобщение результатов проведенных исследований было выполнено в [18, 19]. В работе [19] также были представлены неопубликованные ранее данные о реакции ДМК с различными SiO₂-содержащими веществами (МСМ-41, цеолиты с соотношением Si/Al = 110 и Si/Al = 55, силикалит). Наименее активным оказался цеолит с пониженным содержанием диоксида кремния.

Обширное исследование реакционной способности SiO₂ различной природы при взаимодействии с ДМК в стандартных условиях (5 % КОН, 320 °С) было выполнено в 2002 г. [20, 21]. Данные работ [15, 17] были в основном под-

тверждены. В ходе проведенного скринингового исследования (одновременное использование 32 параллельных реакторов, температуры в сериях от 300 до 360 °С) было испытано более 200 образцов SiO₂-содержащих веществ, в том числе использовались силикатные минералы, алюмосиликаты, диатомиты, кремнезем, а также пирогенный SiO₂ и зола рисовой шелухи. Полученные результаты показали, что подавляющее большинство испытанных образцов имеют низкую активность в синтезе ТМОС.

Наиболее перспективными являются природные минералы с большим содержанием аморфной фазы SiO₂ (диатомит, опал). Было установлено, что чем ниже кристалличность образца (выше его аморфность), тем лучше идет синтез ТМОС. Любое повышение кристалличности (в том числе при отжиге аморфного материала, например, кальцинирование диатомита под флюсом) снижает выход ТМОС. Морской песок показал наихудшую реакционную способность.

Конверсия SiO₂ в лучших образцах составляла более 60 %. Для силикагеля в условиях, аналогичных использованным в работе [17], конверсия SiO₂ достигала 90 %. В составе продуктов реакции обнаружены только целевой ТМОС и непрореагировавший ДМК, при этом было отмечено, что загруженные в реактор образцы после окончания реакции приобретали черный цвет. Доля распада ДМК составила в среднем 42 % при плохой воспроизводимости результатов (стандартное отклонение 20 %).

Квантово-химическое моделирование показало [22], что процесс можно охарактеризовать четырьмя элементарными стадиями реакции. Первые две включают активацию поверхностных связей Si–O щелочным катализатором и расщепление поверхностной связи Si–O с образованием поверхностных групп –Si⁺ и –O[–]. На третьей стадии, определяющей скорость реакции, –O[–] реагирует с метильной группой ДМК с образованием поверхностной группы –O–CH₃. Последующий перенос метоксигруппы из ДМК к –Si⁺ происходит с образованием соединения, в котором две связи Si–O в диоксиде кремния заменены двумя Si–OCH₃, что соответствует образованию промежуточного диметоксисилоксида.

Вопросы технологии

В настоящее время интерес к перспективным способам экономически целесообразного получения кремнийорганических соединений из SiO₂ весьма значителен [1, 12, 23, 24]. Тем не менее,

пока никто не рассматривал процесс получения ТМОС из SiO_2 и ДМК с технологической точки зрения. В основном экономические оценки выполнялись, исходя из идеализированной реакции, протекающей в условиях “черного ящика”. Вопросы же, значимые для осуществления технологического процесса и учитывающие наличие побочных продуктов, необходимость нейтрализации и утилизации отходов и ряд других вопросов, до сих пор оставались неизученными.

Сырье. Наилучшие результаты в синтезе кремнийорганических продуктов из SiO_2 получены при использовании чистых синтетических веществ (аморфный силикагель, свежесажженный кремнезем, пирогенный SiO_2), применять которые в качестве сырья для получения относительно недорогого ТМОС экономически нецелесообразно.

Природное минеральное сырье, за исключением диатомита и опала [20], не обеспечивает высокую конверсию SiO_2 . При этом такое сырье требует специальной подготовки – обогащения и кальцинирования в контролируемых условиях, а также имеет нестабильное содержание SiO_2 и примесей, включая органические [25].

В качестве перспективного сырья все исследователи рассматривают золу рисовой шелухи. Этот агротехнический отход рисоводства является природным возобновляемым источником кремния, образующимся в объемах десятков миллионов тонн в год. Содержание SiO_2 в золе рисовой шелухи, полученной при температурах 700 °С и выше, составляет более 90 мас. %. В оптимальных условиях химическая активность золы приближается к значениям, полученным на чистых аморфных образцах диоксида кремния.

К недостаткам золы рисовой шелухи как источника SiO_2 для синтеза ТАОС следует отнести следующие:

1. Низкая насыпная плотность рисовой шелухи и золы рисовой шелухи делает дорогостоящей их перевозку. Следовательно, требуется плотное интегрирование химического производства, установки по сжиганию рисовой шелухи и мест переработки риса, в которых рисовая шелуха образуется.

2. Переработку рисовой шелухи осуществляют различными способами (отжиг, отжиг с выщелачиванием, выщелачивание с отжигом, ферментативная обработка, растворение в щелочи) [25]. Для получения золы рисовой шелухи в качестве сырья для синтеза ТМОС процесс сжигания требуется проводить в специальных

контролируемых условиях, поскольку, с одной стороны, при повышении температуры растёт кристалличность диоксида кремния (и снижается его активность в процессе получения ТМОС), а с другой стороны, снижение температуры отжига не позволяет эффективно удалить органические примеси (например, при температуре 500 °С содержание в золе углерода может достигать 50 %) [11, 13, 26].

Перспективный способ получения кремнийорганических соединений непосредственно из SiO_2 по реакции (4) подразумевает использование диалкилкарбонатов. Диалкилкарбонаты являются крупнотоннажными органическими продуктами, имеющими относительно высокую стоимость, что существенно сужает перспективы их применения в синтезе кремнийорганических мономеров. В настоящее время для производства ДМК используют такие методы, как непрямой алкоголиз мочевины, окислительное карбонилирование метанола и двухстадийный синтез на основе окиси этилена [27].

В значительной мере высокая стоимость диалкилкарбонатов, в частности ДМК, связана с тем, что способ их прямого получения из спирта и углекислого газа по реакции (3) имеет кинетические и термодинамические ограничения: равновесие смещено в сторону исходных компонентов и без обеспечения специальных условий выход целевого диалкилкарбоната становится крайне низким.

В то же время за последние годы вырос интерес исследователей к поиску методов эффективного осуществления прямого синтеза ДМК по реакции (3). Очевидным направлением этого поиска, кроме разработки катализаторов процесса, является использование различных способов удаления воды из реакционной среды непосредственно в ходе протекания реакции (3) [9].

Катализатор и отходы. Согласно опубликованным данным, наиболее предпочтительным катализатором для производства ТАОС в настоящее время представляется КОН. Оптимальное количество катализатора составляет от 3 до 5 % по массе от количества твердого сырья. Катализатор, добавляемый к исходному SiO_2 , после проведения реакции остается в отработанной контактной массе. Стопроцентную конверсию SiO_2 в реакции с ДМК предполагали только в самых первых работах [15, 17]. Результаты других исследователей дают более осторожную оценку конверсии – 88–93 % [20]. Для наиболее перспективного сырья из числа изученных (зола рисовой шелухи) оптимистичные оценки конверсии составляют не более 80 % [16].

Исходя из начального содержания катализатора 3–5 мас. %, можно предположить, что твердые отходы синтеза ТМОС будут содержать, в зависимости от конверсии SiO_2 , от 13 до 30 мас. % КОН. Такие щелочные твердые отходы требуют создания специальной технологии их переработки, при этом простая нейтрализация (например, соляной кислотой) недопустима, так как приведет к образованию большого количества солевых стоков.

По состоянию на сегодняшний день вопросы уменьшения доли расходов на катализатор, снижения потерь катализатора с твердыми отходами, а также переработки образующихся твердых отходов в литературе не рассматривались.

Побочные продукты. Получение целевого ТМОС с приемлемой производительностью требует повышения температуры реакции до 300 °С и более. При этом при проведении процесса в жидкой фазе отмечается образование многочисленных неидентифицированных побочных продуктов и снижение выхода ТМОС [10, 11]. Кроме того, осуществление синтеза в жидкой фазе вызывает определенные трудности с аппаратным оформлением реакционного процесса, в частности, на стадии разделения целевого продукта реакции и непрореагировавшей твердой массы и предполагает достаточно сложные технические решения по утилизации отходов.

Синтез в газовой фазе с использованием ДМК выглядит предпочтительнее с точки зрения аппаратного оформления и высокой конверсии сырья. Недостатком такого синтеза можно считать неизбежное образование побочных продуктов. В то же время в литературе про образование побочных продуктов в условиях газофазного синтеза практически ничего не сообщается, а имеющиеся сведения противоречивы. В работах [15–17] упоминается единственный, и это специально подчеркивается, побочный продукт – ДМЭ. При этом доля распада ДМК достаточно велика и сильно зависит от температуры. Разложение ДМК начинается даже в пустом реакторе при 200 °С [28] (277 °С – в работе [17]). Отработанная контактная масса после завершения опытов имеет черный цвет, что свидетельствует о наличии углерода [20].

Исследование термического разложения ДМК на различных материалах, в том числе на SiO_2 и цеолите H-ZSM-5, показало, что основным продуктом является ДМЭ [28]. Также образуется метанол и небольшое количество неидентифицированных органических соединений. Метанол способен вступать в реакции дегидри-

рования с образованием формальдегида (CH_2O). В присутствии активных примесей, в том числе соединений щелочных металлов, образование формальдегида в заметных количествах можно наблюдать уже при 340 °С [29]. Одновременно протекают побочные реакции, ведущие к зауглероживанию катализатора. Чем более активно протекает разложение метанола, тем быстрее закоксуывается реакционная поверхность [30]. Цеолиты считаются неподходящими для проведения реакции получения CH_2O из метанола именно в силу того, что склонны к зауглероживанию в условиях реакции.

Низкотемпературное дегидрирование метанола до CH_2O на цеолитах исследовали в работе [31]. Следовые количества продуктов дегидрирования обнаруживаются при температуре 347 °С. В условиях, наиболее близких к синтезу ТМОС (гидроксиды щелочных металлов, нанесенные на аэросил), безводное неокислительное каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид изучали в [32]. Было показано, что при 320 °С в газовой фазе обнаруживается формальдегид.

Одновременное присутствие ДМЭ и CH_2O в реакционной среде способствует их взаимодействию с образованием высокомолекулярных продуктов. В работе [33] показано, что при 80 °С в присутствии катализатора (цеолитов различного состава) из смеси CH_2O и ДМЭ образуется смесь оксиметиленов.

Очевидно, что в ходе синтеза ТМОС из SiO_2 и ДМК в реакционной смеси могут присутствовать кроме, собственно, ТМОС и ДМК, как минимум, ДМЭ, метанол, формальдегид, а также более высокомолекулярные органические вещества.

Таким образом, несмотря на перспективность получения кремнийорганических соединений непосредственно из SiO_2 и диалкилкарбонатов в газовой фазе, до начала работ, которые должны привести к созданию основ промышленной технологии, требуется получить принципиальные ответы на ряд вопросов, определяющих направления дальнейших исследований, а именно:

1. Определить наличие и установить состав побочных продуктов реакции. В литературных данных об обнаружении примесей (кроме ДМЭ) не сообщается.

2. Оценить осуществимость и целесообразность получения ТМОС из техногенных источников диоксида кремния (промышленных и сельскохозяйственных отходов).

3. Проработать принципиальную возможность извлечения катализатора из отработанной контактной массы и его повторного использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

За основу экспериментальной методики была взята установка, описанная в работе [17]. Жидкий ДМК подавался в отдельно расположенный испаритель (температура 150–170 °С). Пары ДМК далее направлялись в зону предварительного нагрева реактора, после чего попадали в горячую зону реактора, заполненную смесью SiO_2 -содержащего материала и катализатора. Продукты реакции конденсировались. Анализ жидких продуктов реакции проводили периодически методом газожидкостной хроматографии с помощью хроматографа “Хроматэк Кристалл 5000.1” (капиллярная колонка ВР-5 от SGE GC Column, длина 30 м, внешний диаметр 0.53 мм, толщина пористого слоя 1.0 мкм). С целью получения максимального количества примесей и продуктов разложения ДМК, синтез ТМОС проводили при максимальной (исходя из литературных данных) температуре, равной 350 °С. Расчет количества SiO_2 , вступившего в реакцию, производили на основании массы и состава полученного конденсата. Отработанная контактная масса, выгружаемая из реактора, имела черный цвет за счет зауглероживания. Конверсию ДМК определяли исходя из массы ДМК, поданного в реактор, и массы непрореагировавшего ДМК в составе конденсата.

В опытах, предусматривающих одновременную подачу в реактор ДМК и азота, последний поступал в испаритель вместе с жидким ДМК.

Для проведения сравнительных экспериментов был использован силохром СХ-395 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, фракция 150–500 мкм).

В качестве техногенного источника SiO_2 применялась сухая часть шлама (суспензии микросилики), образующегося как отход производства на АО “КРЕМНИЙ” (г. Шелехов, Россия, объем накопленного шлама превышает 1 млн т). Согласно протоколу передвижной экологической лаборатории Братского госуниверситета, усредненный состав сухой части шлама, мас. %: 95.000 SiO_2 , 0.570 Fe_2O_3 , 0.340 CaO , 0.179 MgO , 3.900 C , 0.002 F^- , 0.009 SO_4^{2-} , 0.010 Al_2O_3 .

Независимый отбор образца шлама для целей настоящего исследования производили из шламонакопителя с последующей естественной сушкой на воздухе. Содержание основных примесей в сухой части полученного образца кремнезема по результатам элементного анализа ГНЦ РФ АО “ГНИИХТЭОС” (Москва), мас. %: 0.454 K , 0.514 Ca , 0.132 Fe , 0.244 Al , 0.0077 Ti ,

0.0043 Pb , 0.0292 F , 0.006 As , 0.469 Sb . Сухой сыпучий образец темно-серого цвета измельчался до размера частиц <100 мкм.

Диметилкарбонат производства ООО “Синтрейд-Казань” (Россия) соответствовал ТУ 2435-217-00203335-2013 по содержанию основного вещества – 99.9 %.

Также был испытан отход получения аэросила – плотные спеки (грит).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, приведенные в табл. 1, показали, что ТМОС является основным, но не единственным продуктом реакции ДМК и SiO_2 . Всего в конденсате присутствует 55 компонентов, которые можно условно разделить на четыре группы: 1) непрореагировавший ДМК и две неидентифицированные примеси, поступающие с исходным ДМК; 2) ТМОС, гексаметоксидисилоксан (до 2 % по отношению к ТМОС) и октаметокситрисилоксан (не более 0.1 % по отношению к ТМОС); 3) легкокипящие продукты разложения ДМК, а именно CO_2 (растворенный в конденсате), ДМЭ, CH_2O и MeOH ; 4) 45 неидентифицированных примесей, концентрация каждой из которых редко превышает 0.1 мас. % (в конденсате). Количество примесей и продуктов разложения ДМК возрастает по мере выработки SiO_2 и зауглероживания контактной массы. Использованная методика хроматографического анализа не позволяет надежно разделить пики CH_2O и MeOH , формальдегид выходит как “пик-наездник” перед пиком MeOH (нижний предел обнаружения CH_2O примерно 4 % от суммарного количества CH_2O и MeOH).

Проверка термической устойчивости ДМК в холостом опыте (без загруженной в реактор контактной массы) показала, что разложение ДМК незначительно. В конденсате кроме исходного ДМК обнаруживается метанол (менее 0.4 мас. %) и незначительное количество примесей в следовых количествах. Заполнение реактора чистым, без катализатора, грифом привело к увеличению числа обнаруживаемых в следовых количествах примесей и к появлению в конденсате ДМЭ (0.34 %). Таким образом, можно считать ДМК термически стабильным при температуре синтеза.

При использовании грифа в смеси с КОН (опыт 1) реакция началась с низкой скоростью, постепенно ускоряясь, с одновременным ростом

ТАБЛИЦА 1

Условия и результаты экспериментов по синтезу тетраметоксисилана (ТМОС) из диметилкарбоната (ДМК) и диоксида кремния

Параметр	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
Источник SiO ₂	Грит	СХ-395	СХ-395	Микросилика	Микросилика
Содержание КОН в КМ ^а , мас. %	5.64	4.76	2.69	4.72	4.82
Температура реактора, °С	350	350	350	350	350
Подача ДМК, г/ч	4.48	4.47	3.06	4.46	4.38
Подача азота, мл/мин	13.0	11.6	12.7	11.9	–
Продолжительность опыта, мин	210	150	30	210	180
Конверсия SiO ₂ , %	15.6	82.9	72.5	46.5	51.5
Конверсия ДМК общая, %	32.1	67.4	77.3	58.8	45.3
Конверсия ДМК в ТМОС, %	5.5	15.5	76.6	15.6	14.9
Содержание ДМК в конденсате, мас. %	87.9	58.5	32.5	68.4	73.3
Содержание ТМОС в конденсате, мас. %	5.9	23.2	60.1	21.4	16.9
Состав продуктов (без ДМК), мас. %:					
CO ₂	3.68	0.90	0.55	2.04	3.58
Диметиловый эфир	2.38	1.88	1.03	1.26	1.34
Формальдегид	–	–	–	5.29	8.67
Метанол	38.21	37.50	4.50	20.40	21.32
Тетраметоксисилан	48.73	55.55	90.66	67.67	63.01
Гексаметоксидисилоксан	0.24	1.17	2.03	0.64	0.43
Сумма примесей	6.76	3.00	1.23	2.70	1.65
Примечание	–	Синтез ТМОС завершился за 1 ч, далее только распад ДМК; состав продуктов приведен средний за весь опыт		–	–

^а Контактная масса.^б Отработанная контактная масса.

содержания в конденсате ТМОС и метанола. Общее содержание ТМОС в конденсате составило около 6 %.

Наиболее активно синтез ТМОС проходил на силихроме СХ-395 (опыты 2 и 3). В опыте 2 реакция фактически закончилась в первые 60 мин. Контактная масса к этому времени была зауглерожена, конверсия по SiO₂ возросла до 82.9 %. При дальнейшем пропускании ДМК через такую контактную массу в основном наблюдалось разложение ДМК до метанола и ДМЭ. Повторный опыт 3 на силихроме СХ-395 при пониженном содержании КОН с анализом конденсата каждые 10 мин показал, что основной период синтеза завершается в течении 30 мин, при этом конденсат состоит из 32.5 % ДМК и 67.5 % продуктов реакции, 90 % которых приходится на ТМОС. Процесс начинается без индукционного периода. За первые 10 мин синтеза образуется конденсат, содержащий 17.3 % ДМК и 82.7 % продуктов реакции, 90 % которых приходится на ТМОС.

Сухие отходы производства кремния и ферросилиция (микросилика) также реагировали с

ДМК с образованием ТМОС (опыт 4). Принципиальное отличие данного процесса от реакции на чистом диоксиде кремния (силихром) заключалось в повышенном разложении ДМК с образованием метанола и формальдегида. Процесс осуществим также при подаче в реактор ДМК без газа-носителя (опыт 5). Дезактивация контактной массы происходит после достижения конверсии кремния порядка 40–45 %.

Для проверки влияния естественной влажности контактной массы на синтез ТМОС, приготовленная контактная масса перед загрузкой в реактор была распределена тонким слоем в чашке Петри и оставлена на одни сутки на воздухе. После загрузки этой контактной массы в реактор, подача ДМК была начата сразу, без проведения предварительной сушки в токе азота при повышенной температуре. Результаты показали (опыт 6), что в продуктах реакции закономерно уменьшилось количество ТМОС и увеличилось количество метанола. Также возросло количество CH₂O.

Отходы производства кремния и ферросилиция содержат в своем составе углерод. Поскольку

Опыт 6	Опыт 7	Опыт 8	Опыт 9	Опыт 10
Микросилика	Микросилика, 800 °С	Микросилика	Микросилика	СХ-395
4.82	4.82	4.82	4.82	≈5
350	350	300	370	350
4.53	4.53	4.81	4.81	4.65
–	–	22	12	–
210	210	210	210	150
43.9	58.4	31.9	58.6	88.2
47.9	50.5	25.2	42.4	55.3
15.1	10.5	6.5	10.4	22.2
70.0	75.2	87.6	76.9	62.0
17.1	13.4	6.4	11.7	26.0
3.68	3.18	8.14	1.74	3.52
1.07	1.36	0.87	2.28	1.03
10.39	13.21	25.61	1.76	6.68
25.86	26.24	12.27	41.64	17.71
57.19	54.12	51.68	50.65	68.47
0.35	0.37	0.17	0.35	1.37
1.46	1.52	1.26	1.58	1.22
Без предварительной сушки контактной массы	Перед приготовлением контактной массы отходы (микросилика) прокалены на воздухе при 800 °С в течение 5 ч	Опыт на пониженной температуре	Опыт на повышенной температуре	В качестве источника КОН использован водный экстракт КОН из ОКМ ^б предыдущих синтезов

ку зауглероживание контактной массы в процессе синтеза ТМОС отрицательно сказывается на результатах синтеза, нами было проверено влияние на синтез ТМОС “изначального” углерода в составе микросилики (опыт 7). Микросилика была прокалена на воздухе при температуре 800 °С. Полученный светло-серый материал использовался далее для приготовления контактной массы. Результаты показали, что процесс начинается без индукционного периода. В первые 30 мин синтеза полученная контактная масса обладала высокой активностью, конденсат содержит 54 % ДМК и 46 % продуктов реакции, 79 % которых приходится на ТМОС. Далее активность контактной массы быстро снижается и дезактивация наступает после достижения конверсии SiO₂ 51–54 %.

Влияние температуры было оценено в опытах 8 и 9 (300 и 370 °С соответственно). С повышением температуры закономерно возрастает конверсия ДМК и выработка SiO₂ из образца микросилики за сопоставимое время реакции.

Гидроксид калия из отработанной контактной массы, собранной от предыдущих опытов, был

экстрагирован дистиллированной водой. Установлено, что отработанная контактная масса плохо смачивается водой. Экстракция проводилась при перемешивании при 25 °С в течение 40 ч. Полученный экстракт был использован в качестве водного раствора КОН для приготовления контактной массы на основе силохрома СХ-395 (опыт 10). В сравнении с опытом 2 (контактная масса из силохрома СХ-395 и чистого КОН), при использовании экстракта КОН получены сопоставимые значения конверсии SiO₂ и ДМК, а также содержания ТМОС в продуктах реакции. Принципиальным отличием является образование СН₂О в заметных количествах при использовании экстракта КОН (опыт 10).

Поскольку известно, что формальдегид может образовываться из метанола в условиях, близких к условиям синтеза ТМОС [31, 32], был поставлен ряд проверочных опытов, в которых в реактор подавался чистый метанол. В качестве контактной массы исследовалась микросилика как с добавлением 5 % КОН, так и чистая, без катализатора. Во всех случаях образование ТМОС не наблюдалось (следовой пик на уровне

чувствительности колонки). Формальдегид в полученном конденсате обнаруживался в незначительных количествах (менее 1 %). Таким образом, можно предположить, что предшественниками образования формальдегида являются промежуточные продукты взаимодействия ДМК с поверхностью SiO_2 .

Принципиальное отличие полученных нами результатов от ранее опубликованных литературных данных связано с установлением разложения ДМК с образованием формальдегида и высококипящих продуктов в условиях синтеза ТМОС.

На чистых образцах диоксида кремния (силохром и грит) без добавления катализатора образование побочных продуктов (метанол и ДМЭ) очень незначительно. Это свидетельствует о термической стабильности ДМК. Добавление КОН приводит к появлению заметных количеств CH_3OH и CH_2O в продуктах реакции. Также образуются высококипящие продукты (в сумме до 3 % даже на чистых образцах SiO_2), однако концентрация каждого из этих 45 продуктов редко превышает 0.1 мас. % в полученном конденсате. Отсутствие в работах [15, 16, 20] сообщений об обнаружении побочных продуктов реакции может быть связано с особенностями анализа.

Испытанные нами промышленные отходы производства содержат до 5 % примесей различных элементов (в основном Al, Mg, Ca). Мы предполагаем, что соединения этих элементов в микросилике катализируют побочные реакции разложения ДМК с образованием CH_2O и MeOH, что подтверждается, в частности, результатами опыта 10, когда использование экстракта КОН, полученного из отработанной контактной массы микросилики и содержащего растворенные примеси металлов, привело к заметному росту содержания CH_2O в продуктах реакции по сравнению с опытом на чистом КОН (опыт 2).

Извлечение КОН из отработанной контактной массы и возвращение его в процесс в качестве катализатора вместо свежего КОН принципиально возможно. Тем самым КОН можно рассматривать не как расходный реагент, а как рекуперированный катализатор, что делает синтез ТМОС из SiO_2 экономически более привлекательным.

По мере выработки SiO_2 , в оставшейся контактной массе растет концентрация КОН и твердых продуктов зауглероживания. Это приводит к росту степени разложения ДМК с образованием метанола (опыты 2 и 3). Что именно

является причиной данного побочного процесса, повышение концентрации КОН или автокаталитическое действие твердых отложений, в представленной работе не исследовалось.

Промышленные отходы получения кремния и ферросилиция (микросилика) могут быть использованы для синтеза ТМОС. Недостатком микросилики как сырья для получения ТМОС является протекание побочных реакций разложения ДМК и метанола на примесных соединениях таких элементов, как Al, Mg, Ca.

Мы предполагаем, что ДМК на реакционной поверхности участвует в двух параллельных реакциях, одна из которых является элиминированием диоксида углерода с получением ДМЭ, а вторая приводит к образованию поверхностно-связанных групп Si-O-Me. Дальнейшие поверхностные реакции этой группы приводят или к формированию ТМОС, или к каталитическому разрыву связи C-H, результатом чего является образование метанола, формальдегида, высококипящих продуктов и в конечном итоге углерода. Наличие в контактной массе остаточного количества поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды приводит к повышенному образованию метанола и формальдегида.

Необходимо отметить, что проведенные нами исследования определяют новые вопросы, решение которых необходимо для создания технологии получения ТМОС из диоксида кремния и ДМК. Во-первых, это необходимость разработки эффективного процесса ректификации многокомпонентной смеси продуктов реакции. Во-вторых, поскольку существенная часть ДМК расходуется на получение побочных продуктов, для обеспечения экономической привлекательности синтеза ТМОС необходимо снизить стоимость ДМК, усовершенствовав существующий процесс его получения или разработав новый.

Ключом к созданию новой технологии является тесная интеграция всех технологических стадий в рамках одного производства (рис. 1). В качестве источника диоксида кремния в данном технологическом комплексе может использоваться микросилика, зола рисовой шелухи, природный кремнезем (например, диатомит) или другой материал, содержащий SiO_2 .

Диоксид углерода, выделяющийся на стадии синтеза $\text{Si}(\text{OMe})_4$, не сбрасывается в атмосферу, а возвращается на синтез ДМК из метанола. Вода, выделяющаяся в виде паров на стадии сушки контактной массы, предположительно, не будет содержать неорганические примеси и, сле-

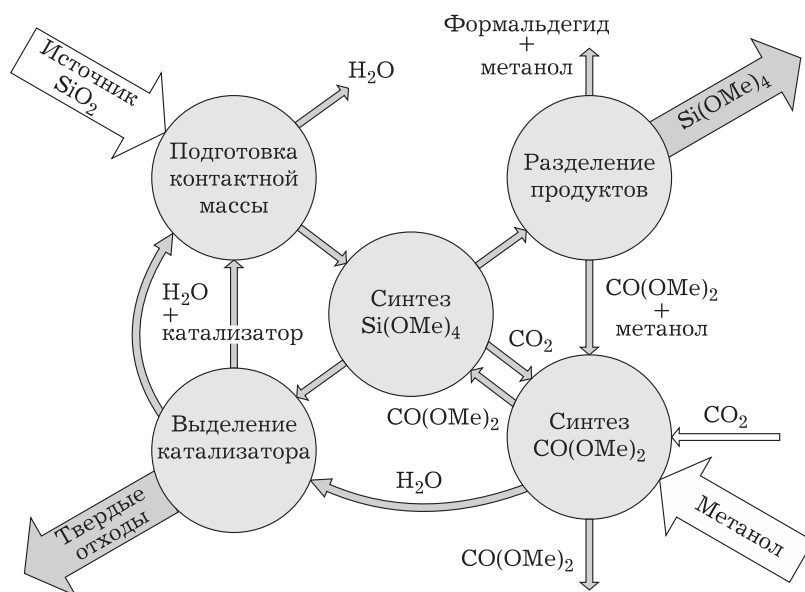


Рис. 1. Увеличенная блок-схема производства тетраметоксисилана ($\text{Si}(\text{OMe})_4$).

довательно, не потребует обессоливания и нейтрализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поиск бесхлорных способов получения кремнийорганических соединений непосредственно из диоксида кремния, минуя энергозатратную стадию получения кремния, привлекает исследователей на протяжении последних 30 лет. На основании обзора основных работ, представляющих интерес для развития данного направления исследований, сформулированы основные вопросы, отсутствие ответов на которые не позволяет перейти к разработке новой технологии получения алкоксисиланов.

Проведенные нами исследования показали, что сырьевая база SiO_2 , пригодного для синтеза алкоксисиланов, может быть расширена за счет микросилики – отхода производства кремния и ферросилиция. Экспериментально подтверждено, что гидроксид калия, используемый как катализатор синтеза алкоксисиланов, может быть возвращен в процесс. Одновременно с этим установлено, что алкоксисиланы не являются единственными продуктами синтеза. На примере синтеза ТМОС мы обнаружили, что, наряду с целевым ТМОС, образуется значительное количество побочных продуктов, основными из которых являются метанол, формальдегид, ДМЭ и гексаметоксидисилоксан. Всего обнаружено 55 компонентов реакционной смеси (из них 45 высококипящих не идентифицировано).

Несмотря на то, что многокомпонентный состав продуктов реакции осложняет (и удорожает) выделение товарного ТМОС, полученные результаты позволяют наметить контуры перспективной технологии по получению ценного товарного продукта – ТМОС – из отходов производства кремния и ферросилиция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Putro W. S., Lee V. Y., Sato K., Choi J.-C., Fukaya N. From SiO_2 to alkoxy silanes for the synthesis of useful chemicals // ACS Omega. 2021. Vol. 6, No. 51. P. 35186–35195.
- 2 Laine R. M., Furgal J. C., Doan P., Pan D., Popova V., Zhang X. Avoiding carbothermal reduction: Distillation of alkoxy silanes from biogenic, green, and sustainable sources // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55, No. 3. P. 1065–1069.
- 3 Rosenheim A., Raibmann B., Schendel G. Über Innerkomplexe Brenzcatechinatetvierwertiger Elemente // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1931. Vol. 196, No. 1. P. 160–176. (In Germ.)
- 4 Laine R. M., Blohowiak K. Y., Robinson T. R., Hoppe M. L., Nardi P., Kampf J., Uhm J. Synthesis of pentacoordinate silicon complexes from SiO_2 // Nature. 1991. Vol. 353, No. 6345. P. 642–644.
- 5 Blohowiak K. Y., Treadwell D. R., Mueller B. L., Hoppe M. L., Jouppi S., Kansal P., Chew K. W., Scotto C. L. S., Babonneau F., Kampf J., Laine R. M. SiO_2 as a starting material for the synthesis of pentacoordinate silicon complexes. 1 // Chem. Mater. 1994. Vol. 6, No. 11. P. 2177–2192.
- 6 Hoppe M. L., Laine R. M., Kampf J., Gordon M. S., Burggraf L. W. $\text{Ba}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]$, a hexaalkoxysilicate synthesized from SiO_2 // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. Vol. 32, No. 2. P. 287–289.
- 7 Kemmitt T., Henderson W. A new route to silicon alkoxides from silica // Aust. J. Chem. 1998. Vol. 51, No. 11. P. 1031–1035.
- 8 Cheng H., Tamaki R., Laine R. M., Babonneau F., Chujo Y., Treadwell D. R. Neutral alkoxy silanes from silica // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122, No. 41. P. 10063–10072.

- 9 Honda M., Tamura M., Nakagawa Y., Tomishige K. Catalytic CO₂ conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4, No. 9. P. 2830–2845.
- 10 Fukaya N., Choi S. J., Horikoshi T., Kumai H., Hasegawa M., Yasuda H., Sato K., Choi J.-C. Synthesis of tetramethoxysilane from silica and methanol using carbon dioxide and an organic dehydrating reagent // *Chem. Lett.* 2016. Vol. 45, No. 7. P. 828–830.
- 11 Putro W. S., Fukaya K., Choi J.-C., Choi S. J., Horikoshi T., Sato K., Fukaya N. Direct transformation of silica from natural resources to form tetramethoxysilane // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020. Vol. 93, No. 8. P. 958–962.
- 12 Nguyen T. T. H., Fukaya N., Choi S. J., Sato K., Choi J.-C., Kataoka S. Impact of the water removal method on tetraethyl orthosilicate direct synthesis: Experiment and process assessment // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58, No. 43. P. 19997–20002.
- 13 Fukaya N., Choi S. J., Horikoshi T., Kataoka S., Endo A., Kumai H., Hasegawa M., Sato K., Choi J.-C. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes from silica and alcohols // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41, No. 6. P. 2224–2226.
- 14 Okamoto M., Suzuki S., Suzuki E. Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts // *Appl. Catal., A.* 2004. Vol. 261, No. 2. P. 239–245.
- 15 Suzuki E., Akiyama M., Ono Y. Direct transformation of silica into alkoxysilanes by gas-solid reactions // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992. No. 2. P. 136–137.
- 16 Akiyama M., Suzuki E., Ono Y. Direct synthesis of tetramethoxysilane from rice hull ash by reaction with dimethyl carbonate // *Inorg. Chim. Acta.* 1993. Vol. 207, No. 2. P. 259–261.
- 17 Ono Y., Akiyama M., Suzuki E. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes from silica by reaction with dialkyl carbonates // *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5, No. 4. P. 442–447.
- 18 Suzuki E., Okamoto M., Ono Y. Direct synthesis of alkoxysilanes by gas-solid reactions // *J. Jpn. Pet. Inst.* 1994. Vol. 37, No. 2. P. 103–111.
- 19 Ono Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block // *Appl. Catal., A.* 1997. Vol. 155, No. 2. P. 133–166.
- 20 Lewis L. N., Schattenmann F. J., Jordan T. M., Carnahan J. C., Flanagan W. P., Wroczynski R. J., Lemmon J. P., Anostario J. M., Othon M. A. Reaction of silicate minerals to form tetramethoxysilane // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, No. 9. P. 2608–2615.
- 21 Lewis L. N., Schattenmann F. J., Jordan T. M., Abatto K., Carnahan J. C., Flanagan W. P., Wroczynski R. J., Lemmon J. P., Anostario J. M., Othon M. A., Ligon W. V., Donahue P., Grade H., Ray J. P., Davis K. P., Rohr D., Jr., Buddle S. Direct production of silicones from sand // *Silicon for the Chemical Industry VI*. Loen, Norway. June 17–21, 2002. P. 103–114.
- 22 Butera V., Fukaya N., Choi J.-C., Sato K., Choe Y.-K. Alkoxysilane production from silica and dimethylcarbonate catalyzed by alkali bases: A quantum chemical investigation of the reaction mechanism // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 482. P. 70–76.
- 23 Nguyen T. T. H., Kataoka S., Fukaya N., Sato K., Choi J. C., Endo A. Feasibility study of new synthesis route of tetraethoxysilane from rice hull ash // *27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 27*. 1–5 October, 2017. P. 703–708.
- 24 Nguyen T. T. H., Fukaya N., Sato K., Choi J.-C., Kataoka S. Technoeconomic and environmental assessment for design and optimization of tetraethyl orthosilicate synthesis process // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57, No. 6. P. 2192–2199.
- 25 Сергиенко В. И., Земнухова Л. А., Егоров А. Г., Шкорина Е. Д., Василюк Н. С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречки // *Российский хим. журн.* 2004. Т. 48, № 3. С. 116–124.
- 26 Bakar R. A., Yahya R., Gan S. N. Production of high purity amorphous silica from rice husk // *Procedia Chem.* 2016. Vol. 19. P. 189–195.
- 27 Tamboli A. H., Chaugule A. A., Kim H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 323. P. 530–544.
- 28 Fu Y., Zhu H., Shen J. Thermal decomposition of dimethoxymethane and dimethylcarbonate catalyzed by solid acids and bases // *Thermochim. Acta.* 2005. Vol. 432, No. 1–2. P. 88–92.
- 29 Su S., Zaza P., Renken A. Catalytic dehydrogenation of methanol to water-free formaldehyde // *Chem. Eng. Technol.* 1994. Vol. 17, No. 1. P. 34–40.
- 30 Music A., Batista J., Levec J. Gas-phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO₂ based catalysts, zeolites, and phosphates // *Appl. Catal., A.* 1997. Vol. 165, No. 1. P. 115–131.
- 31 Matsumura Y., Hashimoto K., Yoshida S. Dehydrogenation of methanol to formaldehyde over silicalite // *J. Catal.* 1986. Vol. 100, No. 2. P. 392–400.
- 32 Baranowski C. J., Brandon J., Bahmanpour A. M., Kröcher O. Grafting of alkali metals on fumed silica for the catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde // *ChemCatChem.* 2021. Vol. 13, No. 17. P. 3864–3877.
- 33 Drexler M., Haltenort P., Arnold U., Sauer J. Continuous synthesis of oxymethylene ether fuels from dimethyl ether in a heterogeneously catalyzed liquid phase process // *Chemie Ingenieur Technik.* 2022. Vol. 94, No. 3. P. 256–266.