

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07F 7/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93114384.5

[45]授权公告日 1999年1月6日

[11]授权公告号 CN 1041522C

[22]申请日 93.11.13 [24]颁证日 98.10.10

[21]申请号 93114384.5

[30]优先权

[32]92.12.3 [33]DE [31]P4240717.6

[73]专利权人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72]发明人 威尔弗里德·卡尔洽尔

康拉德·莫特拉 贝尔恩德·帕彻里

安东·希纳贝克

[56]参考文献

EP423948 CO7F7/08

US4680365 1987. 7.14 C08G77/06

审查员 47 02

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从甲基氯硅烷中除去含氢硅烷的方法

[57]摘要

本发明提供一种从甲基氯硅烷中除去含氢硅烷的方法。在该方法中,使来自甲基氯硅烷合成时所获的产品混合物中含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷在存在钨或铂作为催化剂的条件下与含氯烃反应,以使其转变成相应的氯硅烷。

权 利 要 求 书

1、一种用于从以氯代甲烷和硅烷为原料合成甲基氯硅烷时所获的产品混合物中除去含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷的方法，在该方法中，在存在钨或铂作为催化剂的条件下使含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷与含有至少一个三氯甲基的饱和烃、和/或在饱和碳原子上或在烯丙基的位置上含有至少一个氯原子的烯键不饱和含氯烃反应以使其转变成相应的氯硅烷。

2、如权利要求1的方法，其中， EtSiHCl_2 被除去。

3、如权利要求1或2的方法，其中，使用了三氯甲苯。

4、如权利要求1或2的方法，其中，使用了烯丙基氯。

5、如权利要求1或2的方法，其中，有待纯化的二甲基二氯硅烷已经含有能使含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷实际上完全反应所需的足够量的含氯烃。

6、如权利要求3的方法，其中，有待纯化的二甲基二氯硅烷已经含有能使含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷实际上完全反应所需的足够量的含氯烃。

7、如权利要求4的方法，其中，有待纯化的二甲基二氯硅烷已经含有能使含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷实际上完全反应所需的足够量的含氯烃。



说明书

从甲基氯硅烷中除去含氢硅烷的方法

本发明涉及在合成甲基氯硅烷时从所获产品混合物中除去含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷的方法。

当以硅和氯代甲烷作原料，在250 ~ 300℃和使用铜催化剂来直接合成甲基氯硅烷时，除了生成通式为 $\text{Me}_x\text{SiCl}_{4-x}$ （其中，x的数值从0至4，Me在此处和下文皆表示甲基）的硅烷外，还生成少量的乙基氯硅烷、各种氢化硅烷，尤其是 $\text{Me}_y\text{HSiCl}_{3-y}$ （其中，y的数值从0至2），以及乙基二氯硅烷 EtHSiCl_2 。

碳原子数最多可达到9的各种直链的和支链的链烷烃、链烯烃和含氯烃也作为杂质出现。这种直接合成方法尤其是在W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1968, Chapter 2.2中有所叙述。

直接合成工艺最希望获得的目标产物是 Me_2SiCl_2 ，它可以通过水解和缩聚反应而转变成具有各种不同官能团和结构的硅氧烷聚合物。

大多数硅氧烷聚合物的一个重要质量特征是在其聚合物骨架中含有尽可能少量的三官能杂质。在所用的 Me_2SiCl_2 中一种可能存在的三官能杂质是 EtHSiCl_2 。

由于 Me_2SiCl_2 （70 - 71℃）和 EtHSiCl_2 （74 - 76℃）彼此间的沸点差别只有4℃，因此，为了获得具有符合特种用途所需纯度的 Me_2SiCl_2 就必须付出很大的蒸馏代价，例如高回流比、大量的理论塔板数、高能耗以及低的空间/时间产率。

EP-A 423,948叙述了使用氯化氢气体和Pd、Pt、Rh、Ru、Ni、



Os、Ir及其化合物的合适的催化剂来将含氢的烷基硅烷杂质转变成相应烷基氯硅烷的方法。通过这种方法可使目标产物与杂质之间的沸点差别增大，因此蒸馏操作就可以容易得多。

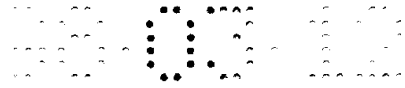
该方法的缺点是必须额外地向硅烷产物流中引入氯化氢并且氯化氢的用量必须高于理论计算的需要量。氯化氢的剩余部分影响后续的蒸馏，因此必须在蒸馏前先将其除去。所述方法的另一个缺点是，当原始的H-硅烷浓度在10ppm至10%的范围内时，为了使含氯硅烷达到合乎要求的转变，接触时间最好超过1分钟。

含氯烃与无卤素的含氢硅烷在贵金属催化剂的存在下相互作用而生成烃类和氯硅烷类的反应是已知的，例如，D. J. Citron, J. E. Lyons; L. H. Sommer, (The Journal of Organic Chemistry, 1969, vol. 34, P. 638)。在此情况下，转化率在很大程度上取决于具体的化合物与催化剂。

US-A 4,774,347叙述了当存在含氢硅烷时，借助于一类能形成路易氏酸的催化剂来降低在硅烷流中含氯烃含量的方法。在该方法中可作为催化剂使用的有：铝、硅酸铝、沸石、氯化铝、氯化钴、氯化铁、氯化铜、氯化锡、氯化钨或氯化锆。

该方法的缺点是，含卤素的催化剂能溶解于甲基氯硅烷中，其溶解度随温度而变化，并且所述的氧化物和金属在某些情况下也能转变成相应的氯化物并因此变成一种可溶的形式。这一事实说明，工业上在液相中进行连续的反应时，所述的催化剂只具有十分有限的应用范围，因为这时催化剂能从载体上溶解下来并随着甲基氯硅烷流一起离开反应体系。因此该催化剂的使用寿命大大地缩短。此外，硅烷产品也被金属氯化物污染。该方法的另一个缺点是，为了达到相应的转化率，各组分在催化剂上的接触时间必须超过1分钟。

本发明的目的是提供一种在合成甲基氯硅烷时能从所获产品混合



物中除去含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷（H-硅烷）的方法，在该方法中不需要加入氯化氢，而且催化剂不会溶解于甲基氯硅烷中或者与其反应而生成相应的卤化物并且反应速率之高足以使得在与催化剂的接触时间小于1分钟的情况下即能达到符合要求的转化率。

本发明涉及在合成甲基氯硅烷时从所获产品混合物中除去含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷的方法，在该方法中，在存在金属钨或铂作为催化剂的条件下使含有直接键合到硅上的氢原子的硅烷与含氯烃反应以使其转变成相应的氯硅烷。

本发明的方法可以将H-硅烷实际上完全地转变成较高沸点的氯硅烷，在该氯硅烷中，氯原子键合到原先被氢原子所键合的位置上。如果不希望这些氯硅烷存在于产品混合物中，则可以很容易地通过蒸馏将它们除去。

本发明方法的其他优点是在蒸馏方面的代价（例如在制备纯二甲基二氯硅烷时）可以大大地减轻，并且在该方法中，蒸馏柱的空间/时间产率可以大大地提高，这就意味着节省了能量，而工艺过程只需要很短的时间，而且不需要往工艺系统中加入化学计算过剩量的氯化氢以及催化剂是以不溶于甲基氯硅烷的固体形式存在，也就是说，该反应过程是异相催化反应，该反应允许在蒸馏反应柱中或在直通式反应器(flow-through reactor)中使用催化剂并能保证催化剂有长的使用寿命。

在上述的公开文件中没有任何一份文件指出可以在金属铂或钨催化剂存在的条件下利用H-硅烷与含氯烃的反应来作为从硅烷产物流中除去H-硅烷的合适方法，因为所述的反应有时进行得相当不完全和/或相当慢。另外，为了从硅烷产物流中除去H-硅烷，必须从产物流中足够迅速地并实际上完全地除去甚至是低浓度的H-硅烷。在金属铂或钨



催化剂存在的条件下含氢氯硅烷与氯化氢的反应也没有叙述。

所用的催化剂是金属钯或铂，优选为钯。

催化剂优选以细分散的形式使用，在此情况下优选将其吸附于载体上。

所述载体的例子有：活性炭、木炭和无机氧化物，例如二氧化硅、二氧化钛和二氧化锆；碳化物，例如碳化硅；其中以木炭、活性炭和二氧化硅为优选的例子。

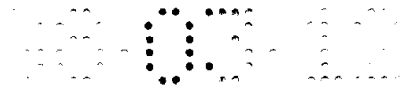
这类以细分散金属吸附于载体上的催化剂可通过商业途径购得，例如，1%钯/二氧化硅（palladium-on-silicon dioxide）可从Heraeus GmbH, Germany购得，以及3%铂/活性炭(platinum-on-active charcoal)可从Johnson Matthey GmbH, Germany购得。

在载体上的金属浓度优选为0.8 – 10%（重量，基于催化剂的总重量），这类催化剂通常是商业上可获得的产品；然而，也可以使用较高或较低金属浓度。

本发明的方法特别适用于纯化通过直接合成而获得的二甲基二氯硅烷，这种硅烷含有EtHSiCl₂和含氯烃，并且还可能含有作为其他副产品的烷烃和烯烃。在一个实施方案中，有待纯化的二甲基二氯硅烷已经含有一定量的含氯烃，这一数量足以使得在用金属钯或铂作为催化剂进行处理后，H-硅烷能实际上完全地转变成相应的氯硅烷。

关于直接合成的副产物也有报导，例如，W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1968, chapter 2.2, 以及A. Hunyar, Chemie der Silikone (硅氧烷化学), Verlag Technik, Berlin, 1952, P. 92-94。

EtSiCl₂的浓度通常为300 – 5000 ppm，然而，来自甲基氯硅烷的合成而有待纯化的混合物也可以含有更高或更低浓度的EtHSiCl₂。



根据化学计算，为了完全除去H-硅烷，对于存在的每1个氢原子必须至少有1个来自含氯烃的氯原子。如果来自甲基氯硅烷的合成而有待纯化的产品混合物不含有足够量的含氯烃来使H-硅烷完全除去，那末也可以往反应混合物中加入额外的含氯烃。

特别适用于本发明方法中的含氯烃是：在同一个碳原子上含有至少两个氯原子，特别是含有一个三氯甲基的饱和含氯烃；在一个不饱和碳原子上或在烯丙基的位置上含有至少一个氯原子的烯键不饱和含氯烃；以及在一个苄基的位置上含有至少一个氯原子的芳香族含氯烃。优选的含氯烃含有1 - 18个碳原子，更优选的是含有1 - 10个碳原子。

所说含氯烃所具有的沸点，象这些含氯烃的反应产物的沸点一样，优选与 MeSiCl_2 的沸点相差至少 8°C 。特别使用的是四氯化碳，特别优选的是三氯甲苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$)和烯丙基氯。

本发明的方法优选是在惰性气体的气氛中，例如在氮、氩或氦的气氛中进行，特别优选是在氮或氩的气氛中进行。

本发明的方法优选是在 $20 - 150^\circ\text{C}$ 的温度和环境大气压力下进行。然而，较高或较低的温度和压力也可以使用。

惰性有机溶剂，例如甲苯、二甲苯或辛烷，可以用于本发明的方法中，可是将它们合并使用是不理想的。

用于本发明中的催化剂可以在液相或气相中使用。

本发明的方法可以按间歇式、半连续式或完全连续式进行，优选是采用完全连续式。

在连续式的方法中， EtSiHCl_2 在一个优选实施方案中的停留时间为 $0.5 - 60$ 秒，这要取决于 EtSiHCl_2 的起始浓度，因为在连续进行的过程中，短的接触将导致高的空间/时间产率。



实施例

在下列实施例中，如无特别声明，则在每一种情况下皆为：

- a) 所有关于量的数据皆以重量为基准；
- b) 所有压力皆为0.10MPa（绝对压力）；
- c) 所有温度皆为20℃。

另外，使用了下列缩写词：

Me: 甲基，

Et: 乙基。

实施例1-6（不按照本发明）以及

实施例7（按照本发明）

首先向一个配备有温度计、滴液漏斗和一个与惰性气体相连接的强力回流冷凝器的三颈烧瓶中加入A g干的催化剂和35g（0.3mol）甲基二氯硅烷，并往其中通入惰性气体氩气。然后通过滴液漏斗向该混合物中慢慢地加入25g（0.3mol）烯丙基氯，同时用磁力搅拌器搅拌并将反应混合物在40℃下加热1小时。然后取出样品并用¹H-NMR分析仪分析。

| 实施例 | 催化剂 | A | ¹ H-NMR | | |
|-----|------------------------|-----|----------------------|---------------------|-----------|
| | | | MeHSiCl ₂ | MeSiCl ₃ | |
| 1 | Cu/C [*]) | 0.5 | 100 | 0 | 无反应 |
| 2 | Ru/C ^{**}) | 0.5 | 96.5 | 3.5 | 放出少量气体 |
| 3 | Nu/C ^{***}) | 0.5 | 100 | 0 | 无反应 |
| 4 | 活性炭 | 0.5 | 100 | 0 | 无反应 |
| 5 | FeCl ₃ | 0.5 | 100 | 0 | 无反应 |
| 6 | CuCl ₂ | 0.5 | 100 | 0 | 无反应 |
| 7 | Pd/C ^{****}) | 0.5 | 0 | 100 | 放热反应，放出气体 |

^{*}) 5%铜/石墨，购自Johnson Matthey，

^{**}) 5%钌/活性炭，购自Janssen Chimica，

^{***}) 75%镍/石墨，购自Johnson Matthey，

****) 5% 钯/活性炭, 购自Strem Chemical Inc.。

实施例8 - 10 (按照本发明)

首先向一个配备有温度计、滴液漏斗和一个与惰性气体相连接的强力回流冷凝器的三颈烧瓶中加入0.5g干的钯/活性炭(5%钯, 95%活性炭, 购自Strem Chemicals Inc.)和35g(0.3mol)甲基二氯硅烷并用氩作为惰性气体进行冲洗。向该混合物中滴加B g有机氯化物并将反应混合物在Y°C下加热X小时。然后取样并用¹H-NMR分析仪分析。

| 实施例 | 含氯烃 | B | X | Y | HMeSiCl ₂ :MeSiCl ₃ | |
|-----|------|----|---|----|---|-----|
| 8 | 烯丙基氯 | 25 | 1 | 40 | 0 | 100 |
| 9 | 四氯化碳 | 12 | 1 | 50 | 0 | 100 |
| 10 | 苄基氯 | 39 | 1 | 60 | 87 | 13 |

实施例11和12 (按照本发明) 以及

实施例13和14 (不按照本发明)

首先向一个配备有温度计、滴液漏斗和一个与惰性气体相连接的强力回流冷凝器的三颈烧瓶中加入A g干的催化剂并用氩作为惰性保护气氛。然后通过滴液漏斗向该催化剂中加入50g二甲基二氯硅烷并同时用磁力搅拌器搅拌。来自直接合成产物流的Me₂SiCl₂除了含有烷烃、烯烃和含氯烃(均没有精确测定)外,还含有作为杂质的520 ppm乙基二氯硅烷。在室温下反应5分钟后取样,并用气相色谱仪(GC)分析该样品。然后再将该反应混合物在60°C下加热5分钟并用GC进行同样的分析。

| 实施例 | 催化剂 | A | 温度 | EtHSiCl ₂ |
|-----|---------------------|-----|------|----------------------|
| 11 | Pd/C [*]) | 0.5 | 20°C | <1 ppm |
| 12 | Pd/C [*]) | 0.5 | 60°C | <1 ppm |
| 13 | 活性炭 | 0.5 | 20°C | 403 ppm |
| 14 | 活性炭 | 0.5 | 60°C | 308 ppm |

*) 5% 钯/活性炭, 购自Strem Chemicals, inc. 。

实施例15 (按照本发明)

首先在氮气氛围保护下向一个配备有温度计、滴液漏斗和一个带有蒸馏头的镜玻璃柱子 (a mirrored glass column) 的三颈烧瓶中加入100g 来自直接合成并经过蒸馏的 Me_2SiCl_2 。该 Me_2SiCl_2 除了含有烷烃、烯烃和含氯烃外, 还含有作为杂质的467ppm EtHSiCl_2 。

往所说柱子中加入33g催化剂 (涂覆有1.4% (重量) 的钯的粒状活性炭)。

在搅拌下使烧瓶中的 Me_2SiCl_2 蒸发并通过柱子和冷凝在蒸馏头中然后将其取出。计量地将 Me_2SiCl_2 加入烧瓶中, 使其加入速率与馏出液从该系统中排出的速率相同。

在经过80分钟后使反应终止并用GC分析仪分析馏出液。

在80分钟后, 获得馏出液280g (质量流量210g/小时); 这相当于气态 Me_2SiCl_2 在催化剂上的停留时间约为1.9秒。在馏出液中 EtHSiCl_2 的浓度为3.8ppm。

实施例16 (按照本发明)

重复实施例15, 不同之处是将29g粒状活性炭 (涂覆有0.2% (重量) 钯) 加入柱子中作为催化剂。

在经过110分钟后将反应终止并用GC分析仪分析馏出液。馏出液的总量为415g (质量流量226g/h); 这相当于气态 Me_2SiCl_2 在催化剂上的停留时间约为1.8秒。 EtHSiCl_2 在馏出液中的浓度为3.0ppm。