[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1020455C

[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 89100198

[51]Int.Cl[5]

C07F 7/08

[45]授权公告日 1993年5月5日

[24]颁证日 93.2.14

[21]申请号 89 1 00198.0

[22]申请日 89.1.14

[30]优先权

[32]88.1.15 [33]US [31]144,287

[73]专利权人 陶氏康宁公司

地 址 美国密歇根州

[72]发明人 罗兰德·理·海斯 西得内·阿尔温·汉森 查尔斯·埃尔温·尼尔

C08G 77/42

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 陈季壮

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 通过汽相重排制备环聚二有机硅氧烷

[57]摘要

制备结构式为 $(R_2SiO)_c$ 的产品环聚二有机硅氧烷的方法，该方法包括：(A) 汽化进料环聚二有机硅氧烷 $(R_2SiO)_x$；(B) 使 (A) 中的蒸汽流径固体催化剂的加热床，该催化剂含有一种碱金属化合物；(C) 控制催化剂加热床内的温度和压力以利于在具有其它环聚二有机硅氧烷的平衡混合物中形成 $(R_2SiO)_c$；(D) 回收一定量的产品环聚二有机硅氧烷 $(R_2SiO)_c$，该回收量大幅度增加，增加量从进料中该种质量中得到。

权　利　要　求　书

1。一种制备产物环聚二有机硅氧烷（R_2SiO）c的方法。（式中，R分别选自烷基。链烯基。芳基和烷芳基；C值为3、4、5、6、7、8或9），所述方法包括：

（A）将一种由环聚二有机硅氧烷（其结构式为（R_2SiO）$_x$，其中R定义如上。X值为3，4，5，6，7，8或9）或所述环聚二有机硅氧烷的混合物构成的进料进行气化；

（B）使该进料通过一固体催化剂加热床。所述催化剂包括一碱金属化合物；

（C）在加热催化剂床中控制压力和温度，以利于在具有其它环聚二有机硅氧烷的平衡混合物中形成（R_2SiO）$_c$；以及

（D）回收一定量的产物环聚二有机硅氧烷（R_2SiO）$_c$，回收物质大幅度增加，增加量从进料中的该物质中得到。

2。按照权利要求1的方法，其中进料中总水含量以重量计为百万分之50～100份。

3。按照权利要求1的方法，其中进料总水含量以重量计为百万分之50～100份；其中催化剂的氢氧化钾含量在1～5%（重量）之间；固体催化剂的加热床的温度在300℃～450℃之间；固体催化剂的加热床内压力在5～10mmHg之间；蒸气通过固体催化剂的加热床所需时间为1～6秒；〔（CH_3）$_2SiO$〕，是通过蒸馏以95%（重量）的纯度回收。

4。按照权利要求1的方法，其中进料是〔（CH_3），SiO〕$_x$或其混合物；固体催化剂是载于活性炭上的氢氧化钾，所述催化剂的

氢氧化钾含量为1%（重量）；固体催化剂的加热床内温度为200℃；固体催化剂的加热床内压力为100mmHg；蒸气通过固体催化剂的加热床所需的时间为1—6秒；且回收大幅度增加〔（CH_3）$_2$SiO〕$_4$，该回收物质从进料中的该种物质中得到。

5．按照权利要求1的方法，其中进料是〔（CH_3）$_2$SiO〕$_x$或混合物。固体催化剂是载于活性炭上的氢氧化钾。所述催化剂的氢氧化钾含量为1%（重量）；固体催化剂的加热床内温度为200℃—300℃；固体催化剂加热床内的压力为500—1500mmHg；蒸气通过固体催化剂的加热床所需的时间为1—6秒；回收大幅度增加的〔（CH_3）$_2$SiO〕$_3$和〔（CH_3）$_2$SiO〕$_6$；该回收物质从进料中的该物质中得到。

说　　明　　书

通过汽相重排制备环聚二有机硅氧烷

本发明涉及制备和离析基本上纯的环聚二有机硅氧烷物质的方法。更具体地说，本发明涉及由其它环聚二有机硅氧烷或其混合体的汽相重排制备环聚二有机硅氧烷。

为达到本发明的目的，“环聚二有机硅氧烷”或“Dc”是具有通式为$(R_2SiO)_c$的有机硅氧烷，式中R分别是烷基、链烯基、芳基或烷芳基团，c值为3或更大的值。

环聚二有机硅氧烷类，诸如环八甲基四硅氧烷〔$(CH_3)_2SiO]_4$及其混合物，是硅酮工业中关键的中间物质，主要用作聚合的原料单体。随着硅酮工业技术的发展，对环聚二有机硅氧烷的单一物质的需要已成为工业化的要求，例如，环三硅氧烷（D_3）是工业上感兴趣的，因为该物质在聚合物的形成中具有很高的反应性。

几种制备环聚二有机硅氧烷的常规途径已为人所知。一种基本的方法是将Dc从相应的二有机二卤代硅烷的水解产物中分离和离析出来。水解产物是Dc和羟基封端的直链聚二有机硅氧烷的混合物。Dc混合物中主要的物质是四聚物即D_4。人们不能随便改变Dc混合物内物质的配合比，为解决对D_c的需求超过D_4或D_c混合物这一矛盾，不得不寻求以下将讨论的其它方法。

第二种制备Dc的常规途径是液相平衡或“裂解”反应，在反应中Dc混合物和/或直链聚二有机硅氧烷在有催化剂（如一种碱）的情况下反应，从而形成Dc和直链聚合物的平衡混合物。然后用分馏

或其它分离方法从平衡混合物中分批或连续地分离出Dc。在液相中，Dc与直链聚合物的平衡混合物低到Dc含量为10%至15%。用溶剂稀释到硅氧烷含量约为20～25%可得到Dc含量为70～75%的硅氧烷混合物。在Carmichael等人。J。Phys。Chem。71(1967)PP。2011-15中讨论了液相平衡和溶剂的影响。

本发明涉及通过其它Dc物质或其混合物的汽相重排制备和离析出特定的Dc物质。没有任何参考资料公布了通过改变温度和压力来控制环聚二有机硅氧烷混合物的分布，从而制备和离析单一的Dc物质。

本发明的目的在于制备和离析出提高了含量的基本上纯的环聚二有机硅氧烷类———例如D_3、D_4、D_5、D_6。提供以尽可能低的成本适合工业化生产宽范围单一环硅氧烷物质的方法是本发明更进一步的目的。

本发明人业已发现，在有碱金属化合物存在下，在能维持产物和反应物在汽相的条件下，环聚二有机硅氧烷或环聚二有机硅氧烷的混合物将移向环聚二有机硅氧烷的平衡混合物。本发明人还发现，热力学平衡控制了环聚二有机硅氧烷(Dc)的分布，这里C值为3至9。还发现通过改变温度和压力的反应参数，可移动Dc的分布。因此变更反应条件可最大限度地增大如D_3或D_5的含量，而不增大常见的D_4含量。

本发明的优于从平衡混合物中Dc分布不定的相应的二有机卤化硅烷水解产物中分离Dc。本发明的反应条件可变更以满足对特定Dc物质或所需的物质类的要求。

本发明具有优于液相法的几个优点。如上所指出，液相法的平衡分布是一种环式和直链硅氧烷混合物。在没有溶剂的情况下，混合物以直链硅氧烷为主。溶剂中２５％（或更小）的硅氧烷稀释下可获得的最大的环硅氧烷含量，约为７５％。除此以外，通常D_4是主要的环硅氧烷物质。因此，基本上固定的环硅氧烷的分布将意味着处理更大量的硅氧烷从而满足对单一D_c物质的要求。此外，在无液相的汽相重排中，汽相平衡硅氧烷基本上都是环硅氧烷，通过调节反应区内温度和压力可改更环硅氧烷物质的分布。由此，与液相方法所需几分钟甚至几小时相比，汽相反应器内所需达到平衡的时间仅是几秒钟或几分之一秒间的事。对于液相方法，由于溶剂稀释和溶剂处理的需要以及极长的反应时间，要求庞大的和更多的设备。因此，与本发明相比，液相方法在投资和制造成本方面具有缺点。

与在氯化氢水溶液中且有质子化了的胺盐存在下，通过加热使八甲基环四硅氧烷转化为十甲基环五硅氧烷的方法相比，本发明的优点在于可改变温度压力条件从而移动产物D_c混合物的分布，生产出所需的物质或物质类。

没有任何参考文献有对如本发明所述那样，通过改变温度和压力的反应条件而使汽相环聚二有机硅氧烷平衡分布向D_3和D_4以外的方向发生很大的移动。

根据本发明，提供了制备和离析提高了含量的基本上纯的环聚二有机硅氧烷方法，本文将对上述方法的反应条件加以描述。由此所要描述是一种制备产物环聚二有机硅氧烷$(R_2SiO)_c$的方法，其中R分别是选自烷基、链烯基、芳基和烷芳基，C值为３，４，５，６，７，８或９，所述方法包括：

（A）汽化由式（R_2SiO）$_x$的环聚二有机硅氧烷或所述环聚二有机硅氧烷的混合物组成的进料，公式中每个R如上定义；以及X是3、4、5、6、7、8和9，

（B）使进料蒸汽通过一个固体催化剂加热床，所述催化剂含有一种碱金属化合物；

（C）控制催化剂加热床的温度和压力以利于在与其它的环聚二有机硅氧烷一起构成的平衡混合物中形成（R_2SiO）$_c$；

（D）回收一定量的产物环聚二有机硅氧烷，（R_2SiO）$_c$，回收物质大幅度增高，该回收物质由进料中的该物质得到。

环聚二有机硅氧烷的有机基团选自烷基、链烯基、芳基和烷芳基。烷基可以是，例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、三氟丙基、正丁基、仲丁基的叔丁基。链烯基可以是，例如，乙烯基、烯丙基、丙烯基和丁烯基。芳基和烷芳基可以是，例如，苯基、甲苯基、苯甲酰基。推荐的基团是甲基、乙基、苯基、乙烯基和三氟丙基。

环聚二有机硅氧烷可以是，例如，$[(CH_3)_2SiO]_3$、$[(CH_3)_2SiO]_4$、$[(CH_3)_2SiO]_5$、$[(CH_3)_2SiO]_6$、$[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_4$、$[(CH_3)(CH=CH_2)SiO]_3$、$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_4$、$[(CH_3)(F_3CCH_2CH_2)SiO]_3$和$[(CH_3)(C_6H_5CH_2)SiO]_4$。

最终平衡存在于汽相和液相中环和直链聚二有机硅氧烷物质之间。如上指出，在没有溶剂存在下，液相平衡混合物有利用直链聚二有机硅氧烷。在平衡过程中加入环聚二有机硅氧烷，随着系统移向平衡状态，液相的存在大大地降低了可能存在于全部汽相和液相中环

聚二有机硅氧烷的量。如下文实施例中指出，在没有液相存在时，汽相基本上由所需的环聚二有机硅氧烷构成。因此，环聚二有机硅氧烷的汽相平衡基本上消除了反应器内直链物质的持着，或不需要对这些直链物质再循环。

如下文实施例中指出，本发明提供了变更了温度，压力和催化条件以改变向汽相热力学环聚二有机硅氧烷的分布，朝着汽相中热力学平衡方向移动，以环聚二甲基硅氧烷为例，指出下列反应方向：

1．温度大于300℃和10mmHg或更低的低压有利于汽相中$[(CH_3)_2SiO]_3$的含量。优选的反应条件是温度在大约300℃至450℃范围内，压力在大约5至10mmHg范围内。

2。温度约为200℃和约为100mmHg的中压有利用汽相中$[(CH_3)_2SiO]_4$的含量。

3。尽可能接近平衡混合物的露点温度（约为200℃至250℃），压力大于约400mmHg有利于汽相中$[(CH_3)_2SiO]_5$和$[(CH_3)_2SiO]_6$的含量。优选的条件是温度在大约200℃至300℃范围内，压力在大约500至1500mmHg范围内。

催化剂可以是碱金属化合物。碱金属化合物可以是，例如，氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾、碳酸钾、氢氧化铯、或碳酸铯。优选的碱金属化合物是氢氧化钾。优选的催化剂形式是载于碳质载体上的碱金属。如下文实施例中指出，对其它固体载体也做了评估。然而，只有载于碳质载体上的碱金属化合物对环聚二有机硅氧烷的汽相平衡有效。碳质载体可以是，例如，活性碳、焦炭或木炭。此外，碳质载体的形式可以是，例如，粉末、圆柱颗粒、块或砖块状等。

对于载于碳质载体上的碱金属化合物形式的催化剂来说，碱金属化合物量应大于催化剂量的1%（重量）。优选的碱金属量约占催化剂的1%至5%（重量）。本发明人确信低于占催化剂1%（重量）的碱金属化合物含量可有效地作为催化剂。然而，转化为所需环硅氧烷的转化率和反应速率会相应减低。本发明人还确信高于催化剂5%（重量）的碱金属化合物也可以使用；然而，可预料对环硅氧烷的转化率和反应速率无益。另外，因施用高含量碱金属化合物而加快了有机基团裂解速率，增大了所需环聚二有机硅氧烷的三或四官能度，从而对环聚二有机硅氧烷的产量有不良影响。

如上所述，控制温度和压力条件以变更汽相中聚二有机硅氧烷的平衡混合物有利于所需环聚合物质。在系统压力下，催化区的温度应在硅氧烷混合物露点温度之上，以保证反应区内的硅氧烷物质处于汽相。

接触/反应区的压力可以低至5mmHg，以利于例如形成$[(CH_3)_2SiO]_3$。压力也可高于大气压，以利于例如形成$[(CH_3)_2SiO]_5$和$[(CH_3)_2SiO]_6$。

对没有载体的碱金属化合物而言，影响进料环硅氧烷转化成所需环硅氧烷分布的时间、所需进料蒸汽通过固体催化剂加热床的时间可达几分钟。对载于碳质表面上的碱金属化合物而言，达到所需环硅氧烷分布的时间可短到0.5秒。对载体催化剂来说，优选的接触时间约在1至6秒范围内。也可采用更短的接触时间，但相应地不能完全接近环聚二有机硅氧烷的平衡状态。也可采用延时接触；即大于几秒或几分钟，然而，本发明人确信太长的接触时间由于增加了有机基团的裂解反而会影响环聚二有机硅氧烷的产量。

本发明人业已发现水对重排反应过程有影响。如果在进料中不加入另外的水，那么在反应延续期间，进料环状化合物的平衡速率减弱。就二甲基硅氧烷而言，经发现进料二甲基环硅氧烷含20至40ppm游离水份。但是，可看出进料水含量可以更高。已发现，总水含量大于50ppm的进料最大限度地达到平衡。进料的总水含量最好在50至100ppm范围内。未发现进料中大于100ppm的游离水份含量有进一步有益效果。由于过量的水溶解了碱金属化合物，所以过量的水不利于催化剂。通过加水或除水可控制进料的水含量。所用常规的少量液体加入另一种液体的方法补加水。也可用常规的加汽化物质的方法以蒸汽的形式加入水。可用聚集或与水吸附剂（如分子筛）接触的公知方法除水。

除此之外，本发明人已发现在操作开始前，催化剂表面上过量的水有不利的作用，显然可引起有机基团过量的裂解和多支链聚合物的催化剂表面污损。优选的方法是在催化床初始加热直至催化剂表面干燥期间，用惰性气体清洗催化剂。

环聚二有机硅氧烷可用已知的液体泵入法加入。可用已知的罐式蒸发器，使用热的传热或冷凝蒸汽等热交换器蒸发进料。

用常规的方法如固体填充床、固体流体床，固体搅拌床等，使进料蒸汽与催化剂接触。固体填充床等应配备加热装置。加热方法可以是常规的方法，如加热反应器周围的夹套或固定床内部充有热液体、气体或冷凝蒸汽的内传热管。

可用常规的方法控制固体催化剂床的温度和压力。通过控制固体床的温度或进料环聚二有机硅氧烷蒸汽的温度，或同时控制两个温度而实现温度控制。压力控制可采用常规真空装置或控压装置。使用机

械式真空泵和蒸汽或气体吸气器抽真空。用允许在反应区内积累自生压力和用常规的压力控制阀和压力控制器控制压力来实现压力控制。

可进一步加工反应器排出的含量提高的所需$(R_2SiO)_2$物质或该物质类以回收所需的$(R_2SiO)_c$物质。用常规的技术如蒸馏可实现对所需$(R_2SiO)_c$的回收，举例来说，通过用常规的蒸馏方法使$[(CH_3)_2SiO]_3$、$[(CH_3)_2SiO]_4$和$[(CH_3)_2SiO]_5$从$[(CH_3)_2SiO]_c$的混合物中离析出来，使纯度达到大于95%（重量）。

通过下面的实施例，本技术领域专业人员可更好地理解和估价本发明。下面的实施例只用来说明本发明，并不象所附权利要求一样用来限定本发明。

实施例1。

配置一台能实现环聚二甲基硅氧烷（D_x）的汽相重排的装置。反应器为石英或金属构成的管状反应器。反应器入口部分及反应器底部装有载体材料，如玻璃珠。反应器其余的部分装有固体催化剂。催化床装有温度测量装置。反应器封闭在一个电加热箱之中。温度测量装置配有一个温度控制器，控制反应器内的温度。这是一种常规的用于高温气－固反应的装置。

提供的反应器系统配有在真空下、大气压下或加压下操作的装置。

通过使用常规的容积泵对液体原始D_x进料进行计量。液体进料加到一个闪蒸蒸发器中，该蒸发器由传热流体加热浴中的螺旋管构成，浴温控制在所需蒸发温度上。控制液体D_x进料的流量以获得在反应器内必要的驻留时间。

存在于反应器内的蒸汽被冷却以冷凝排出的物质。液体产物经收集，然后分析。用标准的汽相色谱技术进行分析。使用适当的内标准以计算所有反应器排出物质的成分。

采用的步骤是将所选择的固体催化剂装进反应器，然后加热反应器，使其内物质加热到４００℃至５００℃，且氮气吹洗至少２小时。反应温度控制器预置在所需的反应温度上，在氮气吹洗下，反应器在所需的温度上保持３０至６０分钟以建立热平衡，然后停止氮气吹洗。开始向蒸发器和反应器进入D_x进料。D_x进料连续加入大约１０至１５分钟。此时，系统处于稳定操作状态。取出所收集的反应器排出物质的试样，并进行分析。

用粉状碳酸钠（Na_2CO_3）试剂，进行二次试验。反应器系统的压力基本保持在大气压下。D_x进料基本上是D_4。改变温度及驻留时间。这些试验分别定义试样A和B。取出每次试验的试样，并用气相色谱分析。表1归纳了各次试验结果。表1中给出（１）是反应器内蒸汽的驻留时间，以秒计，定为“时间”；（２）是反应器温度，以℃计，定为“温度”；（３）是反应器排出物质分析，以主要的环聚二甲基硅氧烷物质（D_C）的摩尔百分比计的含量，分别定为“%D_3”、“%D_4”、“%D_5”和“%D_6”。

表　　1

样　品	时　间	温　度	D_3	D_4	D_5	D_6
进料	—	—	—	97·3	2·7	—
A	410	400	27·4	59·5	11·9	1·4
B	210	450	33·1	55·4	10·7	0·9

以上结果表明，主要是D_4的进料在汽相中可平衡成D_3和D_4显著提高了的D_c混合物.

实施例2

用实施例1的装置和工序，采用载于活性炭上的碱金属化合物作为催化剂进行一组试验。这种载于活性碳上的碱金属化合物是通过将合适的碱金属化合物以所需浓度从水溶液中沉积到20～40目活性炭上制备的。活性碳是Mathison 6×648。通过风冷烘箱干燥，从催化剂浆中排出大部分水。

进行6次试验，分别表示为样品C，D，E，F，G和H。反应器内压力仍然控制在约大气压力下。D_x进料主要还是D_4。表2归纳了这些试验的结果。采用表1中的符号表示法。另外，具体地催化剂用载于活性炭上的碱金属化合物的重量百分比表示，称作“催化剂”。

表　2

样品	催化剂	时间	温度	D_3	D_4	D_5	D_6
C	50%KOH	2·5	250	10·2	67·8	19·0	2·8
D	50%KOH	6·5	250	10·0	66·7	20·0	3·2
E	95%K_2CO_3	2·6	300	15·6	64·9	17·2	2·3
F	20%KOH	1·3	350	20·9	62·5	14·9	1·8
G	95%K_2CO_3	4·2	355	22·1	61·7	14·3	1·8
H	20%KOH	2·8	400	25·6	60 2	12·8	1·5

以上结果表明，载于活性炭上的碱金属化合物是用于汽相重排D_X的有效催化剂。

实施例3

用实施例1的装置和工序进行一组6次试验，其中反应器内的压力控制在100mmHg。所用的催化剂是载于活性炭上的20%重量KOH。D_X进料仍主要是D_4。这些试验分别表示为样品J、K、L、M、N、和P。表3归纳了这些试验的结果。采用表1中的符号表示。

表　3

样品	时间	温度	D_3	D_4	D_5	D_6
J	5·6	150	5·6	86·4	6·6	1·4
K	4·9	170	6·1	76·8	15·3	1·8
L	1·1	200	11·7	76·8	10·8	0·9
M	0·7	250	19·1	71·0	9·4	0·5
N	1·6	300	25·8	63·5	10·2	0·6
P	0·9	350	31·6	59·5	8·6	0·4

以上结果表明了在100mHg的压力下温度对汽相中Dc分布移动的影响。

实施例4

用实施例1的装置和工序进行一组6次试验，其中反应器的温度控制在350℃。所用的催化剂既可以是载于活性炭上的KOH，也可以是载于活性炭上的K_2CO_3。变化反应器内压力。D_x进料仍主要为D_4。这些试验分别表示为样品Q、R、S、T、U和V。表4归纳了这些试验的结果。用表2中的符号表示法 另外，反应器压力（mmHg）称作“压力”。

表 4

样品	催化剂	时间	压力	D_3	D_4	D_5	D_6
Q	20%KOH	1·0	114	31·6	59·5	8·6	0·4
R	20%KOH	1·3	760	20·9	62·5	14·9	1·8
S	95%K_2CO_3	8·6	965	21·7	64·1	12·8	1·3
T	95%K_2CO_3	13·9	1504	19·5	64·0	14·3	2·1
U	95%K_2CO_3	21·3	2280	17·0	63·0	15·9	0·3
V	95%K_2CO_3	44·8	3085	15·6	64·6	16·5	0·3

以上结果表明了压力对汽相中D_C平衡含量的影响。

实施例5

用类似实施例1的装置和工序，进行一组5次试验来评价载于活性炭上的各种碱金属化合物。所用的活性炭是购于Calgon公司的Calgon BCP 12×30目。按实施例2描述的类似方式制备载于活性炭上的碱金属化合物。通过在145℃风冷烘箱中干燥料浆16小时，使大部分水从催化剂料浆中排出。在各次试验中，将反应器加热到250℃，在开始加入D_X之前，用氮气清洗1小时。进料D_X是D_4。反应器内温度控制在大约250℃。反应器内压力控制在大约760mmHg。在反应器内蒸汽驻留时间控制在大约1秒。

5次试验分别表示为样品AA、BB、CC、DD和EE。表5归纳了这组试验的结果。表5中采用前面实施例中用的符号表示法，

不同的是D_c含量以重量百分比计。在以下实施例中D_c含量也以重量百分比计。

表 5

样品	催化剂	D_3	D_4	D_5	D_6
A A	10%$C_{S2}CO_3$	7·3	69·7	18·8	4·2
B B	3·4%K_2CO_3/KOH	7·9	72·5	16·0	3·6
C C	2·7%C_SOH	7·2	71·7	17·2	3·9
D D	5%NaOH	7·9	74·5	14·6	3·0
E E	3%KOH	8·0	70·0	17·2	3·7

以上结果表明，载于碳质物质上的碱金属化合物有效地移动了汽相中D_c混合物的分布。

实施例6

用实施例5的装置和工序进行一组4次试验，研究载于活性炭上的碱金属化合物的浓度影响。载于活性炭上的碱金属化合物是KOH且按实施例2和5所描述的类似方法加以制备。进料D_x是D_4。反应器内的温度控制在大约250℃。反应器内的压力控制在大约760mmHg。反应器中蒸汽驻留时间控制在大约1秒。

4次试验分别表示为样品FF、GG、HH和JJ。表6归纳了这组试验的结果。表6中采用前面实施例所用的符号表示法。另外，表6中载于活性炭上的KOH浓度以重量百分比表示，称作

“%KOH”。

表　6

样　品	%KOH	D_3	D_4	D_5	D_6
FF	1	7·5	77·4	12·6	2·5
GG	2	9·3	67·6	19·4	3·7
HH	3	7·9	68·1	20·1	4·0
JJ	4	8·5	66·9	20·7	3·9

以上结果表明，在载体催化剂上的碱金属化合物对于汽相中Dc平衡的影响。

实施例7

用实施例5的装置和工序进行一组9次试验，研究可沉积上碱金属化合物的不同固体载体的影响，沉积的碱金属化合物是KOH，以3%（重量）的浓度沉积并按实施例2和5所述的类似方式加以制备。进料D_x是D_4。反应器内温度控制在大约250℃。反应器内压力控制在大约760mmHg。反应器中蒸汽驻留时间控制在大约1秒。

9次试验分别表示为KK、LL、MM、NN、PP、QQ、RR、SS和TT。表7综述了用于本次研究的固体载体。表7中把固体载体称作“载体”，固体载体的几何形状称作形状，固体尺寸（如有的话）称作“尺寸”。

表 7

样 品	载 体	形 状	尺 寸
K K	活性炭	细粒	12×30 目
L L	活性炭	细粒	12×40 目
M M	活性炭	细粒	12×30 目
N N	分子筛	颗粒	1/8", 10Å 孔
P P	玻璃微球	球粒	30~120微米
Q Q	玻璃球	球粒	4毫米
R R	钢 衬	薄片	
S S	活性粘土	细粒	
T T	硅 胶	细粒	

样品K K、L L和M M所用的活性炭购于Calgon公司。样品K K、和L L用的活性炭由煤制得。样品M M用的活性炭由椰子壳制得。样品N N用的分子筛是Linde 13X分子筛。玻璃微球购于3M。玻璃球购于VWR Scientific，活性粘土是Filtrol25，10×20目，购于Harshaw—Filtrol。硅胶购于W、R Grace。Davison Chemical Division。

表8归纳了这组试验的结果。表8中采用前面实施例中的符号表示法。

表　8

样　品	时　间	D_3	D_4	D_5	Du
K.K	1·3	7·9	68·1	20·0	4·0
L L	1·3	7·9	67·2	21·1	3·9
M M	1·3	8·0	70·0	17·2	3·7
N N	1·3	0·2	90·5	8·6	0·1
P P	1·4	0·5	90·3	8·7	—
Q Q	1·9	0·6	91·2	8·1	0·1
R R	1·3	0·8	92·0	7·1	—
S S	1·3	0·7	91·7	7·4	—
T T	3·9	0·6	92·6	7·2	—

以上结果表明，在所进行研究的条件下，碳质载体是唯一能得到在汽相中有效地重排D_c的载体催化剂的物质。

实施例8

在较大尺寸的反应器中进行补充试验，以研究进料环式硅氧烷中水含量的影响。采用前述实施例中所用类似装置和工序，只是把反应器的尺寸变大。活性炭上催化剂是5％（重量）的KOH。活性炭是一种6×16目的物质（购由Calgon）。在大气压下，将反应器保持在250℃，进料环式硅氧烷主要是D_4。

进料环式硅氧烷的平均水含量为２５ｐｐｍ。延时操作反应器系统。产物分布开始向Ｄ４移回。此后，产物分布表示为样品ＵＵ。加入水，使进料的水含量提高到大约１００ｐｐｍ。在加入水短时间后，将反应器排出物制成样品。该样品表示为ＶＶ。

表9归纳了在低水含量操作后和进料中加水后反应器排出物的分析结果。表9中，进料中总水量称作“ｐｐｍ水”，采用前述实施例的符号表示环形硅氧烷含量。

表　9

样　品	ppm水	D_3	D_4	D_5	D_6
UU	25	6·2	84·8	6·5	2·1
VV	100	7·2	71·8	16·7	3·5

以上结果表明了补充水量对催化剂功效的有益影响。