(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102203008 B
(45)授权公告日 2013.10.02

(21)申请号 200980143549.3

(22)申请日 2009.10.09

(30)优先权数据
102008043422.1 2008.11.03 DE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.05.03

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/063135 2009.10.09

(87)PCT申请的公布数据
WO2010/060676 DE 2010.06.03

(73)专利权人 赢创德固赛有限责任公司
地址 德国埃森

(72)发明人 N·布劳施 G·鲍姆加滕
G·施托赫尼奥尔 Y·厄纳尔
M·特罗查

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 石克虎 林森

(51)Int.Cl.
C07F 7/02(2006.01)
C01B 33/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 1496990 A,2004.05.19, 全文.
US 6027705 A,2000.02.22, 全文.
WO 8901965 A1,1989.03.09, 全文.

审查员 付佳

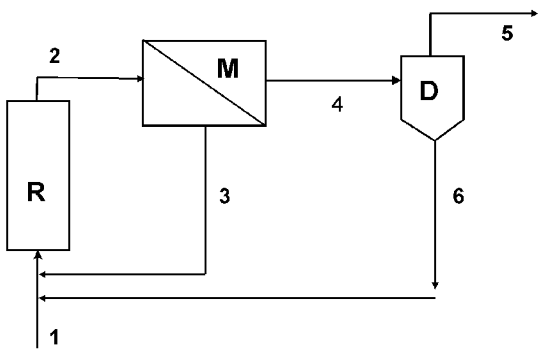
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

低分子量氢化硅烷的纯化方法

(57)摘要

本发明涉及低分子量氢化硅烷溶液的纯化方法,其中让包含a)至少一种低分子量氢化硅烷,b)至少一种溶剂和c)至少一种选自含至少20个硅原子的化合物和/或均相催化剂体系的杂质的待纯化的溶液经历具有至少一个使用渗透膜的膜分离步骤的错流膜工艺。



1. 低分子量氢化硅烷溶液的纯化方法，其中让包含以下物质的待纯化溶液经历具有至少一个使用渗透膜的膜分离步骤的错流膜工艺：

a. 至少一种具有最多 20 个硅原子的低分子量氢化硅烷，其中氢化硅烷意指仅含硅和氢原子并具有含 Si-H 键的直链、支链或任选双 / 多环结构的化合物，

b. 至少一种溶剂，和

c. 至少一种选自含至少 20 个硅原子的化合物和 / 或均相催化剂体系的杂质。

2. 根据权利要求 1 的方法，特征在于所述渗透膜是超滤膜、纳滤膜或反渗透膜。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，特征在于所述待纯化溶液包含

a. 至少一种选自含至少 20 个硅原子的化合物的杂质，和

b. 至少一种选自均相催化剂体系的杂质。

4. 根据权利要求 1 的方法，特征在于所述错流膜工艺包括至少两个膜分离步骤。

5. 根据权利要求 3 的方法，特征在于所述至少一种杂质是

a. 至少一种氢化硅烷或聚硅炔

b. 具有大于 600 g/mol 的摩尔质量。

6. 根据权利要求 3 的方法，特征在于所述至少一种杂质是均相催化剂体系，该均相催化剂体系包含选自元素周期表第 4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属。

7. 根据权利要求 3 的方法，特征在于所述至少一种杂质是均相催化剂体系，该均相催化剂体系包含选自卤素、氢、烷基、芳基、烷基硅烷、芳基硅烷、烯烃、烷基羧基、芳基羧基、乙酰丙酮根合烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、取代或未取代的环戊二烯基、氰基烷烃、芳族氰基化合物、CN、CO、NO、烷基胺、芳基胺、吡啶、烷基膦、芳基膦、烷基芳基膦、亚磷酸烷基酯、亚磷酸芳基酯、烷基䏲、芳基䏲、烷基芳基䏲、烷基胂、芳基胂或烷基芳基胂的配体。

8. 根据权利要求 1 的方法，特征在于该待纯化的溶液的至少一种溶剂选自非质子非极性溶剂或非质子极性溶剂。

9. 根据权利要求 8 的方法，特征在于所述溶剂是甲苯、正己烷或十四烷。

10. 根据权利要求 1 的方法，特征在于作为用于所述错流膜工艺的至少一个膜分离步骤的膜使用至少一种选自以下的膜：

a. 含聚二甲基硅氧烷（PDMS）或其它聚硅氧烷、聚酰亚胺（PI）、聚酰胺酰亚胺（PAI）、丙烯腈 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯（PANGMA）、聚酰胺（PA）、聚醚砜（PES）、聚砜（PSU）、乙酸纤维素（CA）、聚醚酰亚胺（PEI）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚丙烯腈（PAN）、聚醚醚酮（PEEK）、聚碳酸酯（PC）、聚苯并咪唑（PBI）、聚丙烯酸酯、聚醚酰胺（PIA）、聚氧化乙烯酰胺（PEBAX）、聚异丁烯（PIB）、聚苯醚（PPO）、聚乙烯醇（PVA）、磺化聚醚醚酮（SPEEK）或纤维素的聚合物层作为分离活性层的膜，

b. 含具有固有微孔性的聚合物的分离活性层的膜，或

c. 疏水化陶瓷膜。

11. 根据权利要求 1 的方法，特征在于作为用于所述错流膜工艺的至少一个膜分离步骤的膜使用至少一种选自以下的膜模块：

a. 明渠缓冲模块系统，其中所述膜经热焊接而形成膜袋，或

b. 缠绕模块，其中所述膜经粘结而形成膜袋并借助进料间隔装置缠绕在渗透物收集管周围。

12. 根据权利要求 1 的方法，特征在于用于所述错流膜工艺的所述至少一个膜分离步骤的膜对最高 400 g/mol 的摩尔质量的分子是可透的。

13. 根据权利要求 1 的方法，特征在于所述错流膜工艺的所述至少一个膜分离步骤在 ≥ 0.5 MPa 的跨膜压差下进行。

14. 根据权利要求 1 的方法，特征在于所述错流膜工艺的所述至少一个膜分离步骤在 10-120℃的温度进行。

15. 根据权利要求 1 的方法，特征在于所述错流膜工艺的所述至少一个膜分离步骤优选在 0.1-15 m/s 的在膜处的溢流速度进行。

16. 根据权利要求 3 的方法，特征在于待纯化的低分子量氢化硅烷溶液能通过合成通式 $H-(SiH_2)_n-H$，其中 $n \geq 2$，的直链氢化硅烷的方法制备，其中在大于 5 巴绝对压力下使一种或多种氢化硅烷、氢气和包含选自 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 / 或 Lu 的元素的一种或多种过渡金属化合物反应。

17. 根据权利要求 1 的方法，特征在于将该方法与制备低分子量氢化硅烷的方法整合，所述整合以将来源于合成反应器下游的膜分离步骤的含催化剂的渗余物流送回到所述反应器以便再循环的方式进行。

18. 根据权利要求 17 的方法，特征在于将来源于膜分离步骤的渗透物流排放。

低分子量氢化硅烷的纯化方法

[0001] 本发明涉及低分子量氢化硅烷或其混合物的纯化方法。

[0002] 氢化硅烷或其混合物，特别是低分子量氢化硅烷或其混合物在文献中论述为用于制备硅层的可能的原料(Edukt)。氢化硅烷理解为是指仅含硅和氢原子并具有含 Si-H 键的直链、支链或(任选双 / 多)环结构的化合物。

[0003] 例如，EP 1 087 428 A1 描述了硅膜的制备方法，其中使用含至少三个硅原子的氢化硅烷。EP 1 284 306 A2 特别描述了包含含至少三个硅原子的氢化硅烷化合物和至少一种选自环戊硅烷、环己硅烷和甲硅烷基环戊硅烷的氢化硅烷化合物的混合物，该混合物同样可以用来制备硅膜。

[0004] 在本发明范围中的低分子量氢化硅烷理解为是指含最多 20 个硅原子的氢化硅烷。

[0005] 例如，氢化硅烷可以通过碱金属对卤代硅烷脱卤和缩聚来制备(GB 2 077 710 A)。

[0006] 氢化硅烷的其它制备方法基于氢化硅烷的脱氢聚合反应，其中氢化硅烷加合物是通过热手段(US 6,027,705 A)或通过使用催化剂例如钪、钇或稀土的氢负离子环戊二烯基络合物(US 4,965,386 A、US 5,252,766 A)和过渡金属或其络合物的氢负离子环戊二烯基络合物(JP 02-184513 A)从氢化硅烷原料在形式上消除 H_2 而形成的。

[0007] 有利地，通式 $H-(SiH_2)_n-H$ (其中 $n \geq 2$) 的直链氢化硅烷可以通过这样的方法合成，其中在大于 5 巴绝对压力下使一种或多种氢化硅烷、氢气和包含元素周期表第 8、9 或 10 族元素(Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt)和镧系元素(Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的一种或多种过渡金属化合物反应，然后减压，并从所获得的反应混合物除去所形成的氢化硅烷(尚未公开的 EP 08158401.3)。该除去可以通过本领域技术人员已知的方法，特别是利用蒸馏或利用吸附法的使用进行。

[0008] 在这种方法和在用于制备氢化硅烷的其它金属催化的方法中，均相催化中使用的金属优选与配体结合使用，所述配体例如联吡啶、未取代或取代的环戊二烯基、环辛二烯、CN、CO、烷基膦、芳基膦、亚磷酸烷基或芳基酯、烷基芳基膦、具有桥联杂环或桥联芳基的双齿膦配体、含杂原子的配体、烷基二膦 $R^2R^1-P(CH_y)_xP-R^3R^4$ (其中 R^1、R^2、R^3 和 R^4 各自独立地是烷基或芳基，且 $x = 1-10$，和 y 可以是 0、1 或 2)、$R^2R^1-P-CR^5R^6(CR^7R^8)_x-CR^9R^{10}-P-R^3R^4$ (其中 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10} 各自独立地是 H、烷基或芳基，$x = 1-10$) 和 $R^1-C\equiv C-R^2$ (其中 R^1 和 R^2 各自独立地是烷基膦或芳基膦)。催化剂一般在保护气体气氛下原位在适合的干燥溶剂(例如甲苯，在 Na 上回流、二苯甲酮)中制备，并转移到反应器中，同时维持保护气体气氛。通过添加氢化硅烷原料和任选的其它气体例如惰性气体或氢气，然后使该混合物反应。取决于建立的参数，然后形成所需氢化硅烷。所形成的由所形成的氢化硅烷、溶剂和任选的未转化的原料组成的混合物在除去均相催化剂和较高分子量次要组分(即含多于 20 个硅原子的那些，特别是相应的聚硅炔 (Polysilin) 和聚硅烷)之后可以用于半导体或光电领域中的应用，因为，对于给定纯度的原料，将预期没有由干扰性的次要组分引起的污染。

[0009] 对于利用热脱氢聚合反应制备的氢化硅烷和对于利用碱金属对卤代硅烷的脱卤和缩聚制备的氢化硅烷，还希望能够从反应混合物中除去较高分子量副产物，即含多于 20 个硅原子的那些，特别是相应的氢化硅烷和聚硅炔，因为它们(特别是在高分子量情况下)具有在硅层制备时引起不均匀性的缺点。

[0010] 因为这些反应溶液上的热应力导致已经形成的硅烷的进一步反应并导致硅炔类固体形成并因此导致产率显著降低，即使在减压下蒸馏也不是最佳分离方法。

[0011] 与此相比，吸附纯化方法(例如基于沸石的分离过程)具有要求复杂纯化步骤来纯化吸附剂的缺点。

[0012] 在这个背景下，本发明的目的是提供除去选自含多于 20 个硅原子的化合物，特别是相应的氢化硅烷和聚硅炔，和/或低分子量氢化硅烷的均相催化剂体系(由至少一种过渡金属系列或镧系元素的金属和至少一种配体构成)的杂质的方法，该方法不具有现有技术中的缺点。

[0013] 已经令人惊奇地发现，本发明目的通过纯化低分子量氢化硅烷溶液的方法达到：其中让包含至少一种低分子量氢化硅烷、至少一种溶剂和至少一种选自含至少 20 个硅原子的化合物(特别是较高分子量氢化硅烷和聚硅炔)和/或均相催化剂体系的杂质的待纯化溶液经历具有至少一个使用渗透膜的膜分离步骤的错流膜工艺。

[0014] 在本发明范围中，具有膜分离步骤的错流膜工艺理解为是指压力驱动的膜工艺，其中使待纯化溶液在压力 p_I 下与渗透膜的一侧接触，并在小于压力 p_I 的压力 p_{II} 占主导的所述渗透膜的另一侧抽出经纯化溶液，即与待纯化溶液相比含有更低浓度的至少一种杂质的溶液。在具有两个膜纯化步骤的错流膜工艺情况下，让经纯化溶液(在第一纯化步骤之后)再次与渗透膜在压力 p_I 下接触并在压力 p_{II} 下在另一侧抽出。对于三个和更多膜分离步骤，相应地增加额外的进一步纯化步骤的数目。

[0015] 在此种膜工艺情况下，根据所要求的分离限度，使用超过滤或纳滤膜和反渗透膜作为渗透膜。这些可用的膜类型包括多孔可渗透聚合物或陶瓷层或在多孔底部结构上的可渗透聚合物或陶瓷层，具有 <250 g/mol 的分离限度的反渗透膜、具有 250-1000 g/mol 的分离限度的纳滤膜和具有 1000-100 000 g/mol 的分离限度的超滤膜。

[0016] 优先适合的是从有机溶剂的后处理已知的亲有机性纳滤膜，因为用这种方法可以尤其有效地除去在 250-1000 g/mol 的摩尔质量范围内的溶解杂质。

[0017] 文献(例如 Solvent resistant nanofiltration : separating on a molecular level；Pieter Vandezande，Lieven E. M. Gevers 和 Ivo F. J. Vankelecom；Chem. Soc. Rev.，2008，37，365–405)尽管一般性公开了可以利用亲有机性纳米过滤从相应的低分子量有机化合物除去较高分子量有机(即含碳)化合物。在那里和还在 GB1 453 504 或 DE 10 2006 003 618 A1 中描述了可以从有机反应产物中除去均相催化剂-配体体系。

[0018] 与此相反，迄今在文献中尚未知晓关于氢化硅烷或其混合物对于渗透膜的行为。特别是由于硅烷与类似的烷烃相比的高不稳定性，不应预期将对于烷烃的经验转换过来。与相应的烷烃相反，氢化硅烷仅可在排除空气下合成。含一至四个硅原子的硅烷也是非常不稳定的并例如，可以在空气下自燃、爆炸并自发地分解成二氧化硅和水。因此不能认为待纯化氢化硅烷将对于常用的渗透膜是惰性的。

[0019] 根据本发明的方法还提供可以在构造方面以简单方式与低分子量氢化硅烷的制

备方法(特别是基于金属催化的脱氢聚合的制备方法)整合的优点。特别是在与金属催化的脱氢聚合的构造整合情况下,可以将来源于与反应器下游连接的膜分离步骤的含催化剂的渗余物流送回到反应器以便再循环,同时排放纯化产物。

[0020] 根据本发明的纯化过程还提供可以利用单一纯化过程除去受污染低分子量氢化硅烷溶液的意外优点,该受污染低分子量氢化硅烷溶液同时含有含多于 20 个硅原子的杂质和基于均相催化剂的杂质,在通过金属催化的脱氢聚合方法合成低分子量氢化硅烷的反应产物溶液情况下特别明显。

[0021] 当进行至少两个膜分离步骤,优选至少三个膜分离步骤时,可以尤其有效地除去杂质。

[0022] 利用根据本发明的方法可尤其有效除去的是摩尔质量大于 600 g/mol,优选大于 1000 g/mol 的氢化硅烷或聚硅炔。其中观察到,杂质和待纯化的产物的摩尔质量之比越大,可以越好地除去杂质。

[0023] 另外,利用根据本发明的方法可以尤其有效地除去选自均相催化剂体系的杂质,该均相催化剂体系具有选自元素周期表第 4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属,更优选选自 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、W 和 Mo 的金属。

[0024] 可利用根据本发明的纯化工艺尤其有效除去的还有具有配体的均相催化剂体系,该配体选自卤素、氢、烷基、芳基、烷基硅烷、芳基硅烷、烯烃、烷基羧基、芳基羧基、乙酰丙酮根合烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、取代或未取代的环戊二烯基、环辛二烯、氰基烷烃、芳族氰基化合物、CN、CO、NO、烷基胺、芳基胺、吡啶、联吡啶、(杂)烷基膦、(杂)芳基膦、(杂)烷基芳基膦、亚磷酸(杂)烷基酯、亚磷酸(杂)芳基酯、烷基䏲(Alkylstiban)、芳基䏲(Arylstiban)、烷基芳基䏲(Alkylarylstiban)、烷基胂、芳基胂或烷基芳基胂。

[0025] 当配体选自联吡啶、未取代或取代的环戊二烯基、环辛二烯、CN、CO、烷基膦、芳基膦、亚磷酸烷基或芳基酯、烷基芳基膦、具有桥联杂环或桥联芳基的双齿膦配体、含杂原子的配体、烷基二膦 R^2R^1-P$(CH_y)_x$P-R^3R^4(其中 R^1、R^2、R^3 和 R^4 各自独立地是烷基或芳基,x = 1-10,y 可以是 = 0、1 或 2)、R^2R^1-P-$CR^5R^6(CR^7R^8)_x$-CR^9R^{10}-P-R^3R^4(其中 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10} 各自独立地是 H、烷基或芳基,x = 1-10)和 $R^1-C \equiv C-R^2$(其中 R^1 和 R^2 各自独立地是烷基膦或芳基膦)时,达到尤其好的结果。

[0026] 它们当中,具有尤其高稳定性的体系,即具有有机磷配体的那些,特别是基于镍或铑的那些又是可最佳除去的。

[0027] 根据本发明的方法适合于基于广泛种类不同溶剂的溶剂的纯化。当待纯化溶液的至少一种溶剂选自非质子非极性溶剂,即烷烃、取代的烷烃、烯烃、炔烃、没有或有脂族或芳族取代基的芳族化合物、卤化烃、四甲基硅烷,或非质子极性溶剂,即醚、芳族醚、取代的醚、酯或酸酐、酮、叔胺、硝基甲烷、DMF(二甲基甲酰胺)、DMSO(二甲基亚砜)或碳酸亚丙酯时,得到与通常使用的膜的最佳相容性。根据本发明的方法可以更优选用甲苯、正己烷或十四烷的溶液进行。

[0028] 优选可用于错流膜工艺的膜是具有以下物质的聚合物层作为分离活性(可渗透)层的那些:聚二甲基硅氧烷(PDMS)或其它聚硅氧烷、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、丙烯腈 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯(PANGMA)、聚酰胺(PA)、聚醚砜(PES)、聚砜(PSU)、乙酸纤

维素（CA）、聚醚酰亚胺（PEI）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚丙烯腈（PAN）、聚醚醚酮（PEEK）、聚碳酸酯（PC）、聚苯并咪唑（PBI）、聚丙烯酸酯、聚醚酰胺（PIA）、聚氧化乙烯酰胺（PEBAX）、聚异丁烯（PIB）、聚苯醚（PPO）、聚乙烯醇（PVA）、磺化聚醚醚酮（SPEEK）或纤维素。还可有利使用的膜是含具有固有微孔性（PIM）的聚合物的分离活性层的那些或疏水化陶瓷膜。

[0029] 优选的膜是基于 PET/PAN/PDMS 的那些，它们以 oNF2 名称由 GMT, Rheinfelden 销售，或基于 PET/PAN/PI 的那些，它们以品名 Starmem 由 Grace Davison, Littleton, CO, USA 销售。

[0030] 优选使用呈膜模块形式的膜，特别是呈明渠缓冲模块系统（offenkanalig Kissenmodulsystem）形式的膜，其中所述膜经热焊接而形成膜袋，或呈缠绕模块形式的膜，其中将所述膜粘结而形成膜袋并借助进料间隔装置（Feed-Spacer）缠绕在渗透物收集管周围。

[0031] 优选使用的膜是对最高 400 g/mol 的摩尔质量的分子是可透的那些。

[0032] 错流膜工艺的至少一个膜分离步骤优选在跨膜压差 $\Delta p = p_I - p_{II} \geq 0.5$ MPa，优选 0.5-10 MPa，更优选 1-5 MPa 下进行。在这种范围内，分离过程可以尤其有效地进行。

[0033] 另外，为了达到尤其好的纯化，错流膜工艺的至少一个膜分离步骤优选在 10-120℃，更优选 15-45℃的温度进行。

[0034] 为了达到同样好和迅速的纯化，错流膜工艺的至少一个膜分离步骤还优选在 0.1-15 m/s 的在膜处的溢流速度（Überstromgeschwindigkeit）下进行。

[0035] 根据本发明的纯化过程尤其适合于纯化可利用合成通式 $H-(SiH_2)_n-H$（其中 $n \geq 2$）的直链氢化硅烷的方法制备的低分子量氢化硅烷溶液，其中在大于 5 巴绝对压力下使一种或多种氢化硅烷、氢气和包含元素周期表第 8、9 或 10 族元素（Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt）和镧系元素（Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）的一种或多种过渡金属化合物反应。

[0036] 根据本发明的纯化过程可以有利地与低分子量氢化硅烷的制备方法（特别是基于金属催化的脱氢聚合的制备方法）整合。特别是在与通过金属催化的脱氢聚合的制备方法整合情况下，可以有利地将来源于反应器下游的膜分离步骤的含催化剂的渗余物流送回到反应器以便再循环，同时纯化产物可以排放在渗透物流中。

[0037] 图 1 示出了根据本发明的方法的一个实施方案的实验装备的示意图。在这个实施方案中，将反应物 1 和再循环料流 6 供入反应器 R 用于脱氢，其中进行聚硅烷合成。在此，反应器可以是搅拌槽或管式反应器。将反应混合物 2 直接地引导到膜 M 上。将在膜处获得的渗余物流 3 再循环到反应中。将在膜 M 处获得的渗透物流 4 引导到热分离设备 D 中，例如到薄膜蒸发器中。在其中进行分离成聚硅烷产物（其作为料流 5 离开热分离设备），和含高沸点化合物、溶剂和没有在膜分离中除去的配位催化剂、溶剂和 / 或游离配体的料流 6，并再循环到反应器 R 中。

[0038] 以下初步试验和实施例旨在详细说明本发明，而没有限制从说明书和权利要求书给出的保护范围。

[0039] 初步试验

[0040] 将由 PET/PAN/PDMS 和 PET/PAN/PI 组成的聚合物膜插入反应体系中，该反应体系是在甲硅烷进行的脱氢聚合完成之后获得但尚待进一步纯化的，该反应体系由以下物质构

成；1）含 2-10 个硅原子的低级氢化硅烷的混合物，2）在脱氢聚合中形成的高分子量杂质，包括含多于 20 个硅原子的聚硅炔和氢化硅烷，3）甲苯溶剂和 4）由 i）乙酰丙酮镍或乙酸铑二聚物金属前体和 ii）膦或亚磷酸酯配体（三苯基膦或双二苯基膦基苯）构成的催化剂体系。令人惊奇地发现，在两周的插入试验中没有改变可检测到。

实施例

[0041]　*待纯化体系的制备*

[0042]　称重加入 0.1 mmol 乙酰丙酮镍和 2.1 倍过量的（±）-2,2'-双（二苯基膦基）-1,1'-联萘，同时维持保护气氛（氩气），并溶解在大约 30 ml 干燥甲苯中。最初向装备有玻璃衬垫、热电偶、压力传感器、液体取样点、气体入口和气体出口的惰性化不锈钢高压釜加入该催化剂溶液。还向该反应器加入 120 ml 干燥甲苯。

[0043]　经由气体入口向该高压釜加入甲硅烷直到达到大约 60 巴的压力。随后，还向该反应器加入氢气直到达到大约 70 巴的压力。此后，将反应器加热到所需的温度并开启搅拌器（700 转每分）。在 20 h 的反应时间之后，结束反应，减压反应器并通过气相色谱分析液相。下表 1 示出了气相色谱分析在反应开始之后 0.5、1、2、3 和 20 h 短链氢化硅烷的分布的结果。

[0044]　表 1：气相色谱分析的结果

[0045]

	在相应的反应时间之后在 GC 中检测的面积				
	0.5	1	2	3	20
甲硅烷	2552806	5270670	6791620	5746166	4311954
二硅烷	5137020	7926128	10653553	8490576	6131529
三硅烷	3908573	5708463	7630474	5596087	4066175
四硅烷	2304489	3446239	4959430	3572319	2693252
苯	79562	67571	89084	59582	28211
五硅烷	992595	1676832	2712526	2033741	1696334
> Si6	199734	468813	1216554	892295	726990

[0046]　*纯化步骤的原则描述*

[0047]　用干燥甲苯冲洗具有根据图 2 的装备的现有设备（简称：PI - 压力显示器；TI- 温度显示器；FU- 频率转换器（Frequenzumrichter）；PIZ - 压差计），然后将其加热出来（氩气 / 减压交替进行）。然后向储器加入待纯化的反应混合物，同时维持保护气氛。

[0048]　以阀门在打开位置，开启泵并将反应混合物直接地引导到膜上。当达到 10 巴的系统压力时，还开启循环泵。利用安装的压力保持阀维持压力。由纳米过滤在膜处获得渗透物，并主要由在溶剂中溶解的氢化硅烷组成。在纳米过滤中获得的渗余物含有溶解在溶剂中的由金属前体和配体构成的催化剂和含多于 20 个硅原子的杂质。它们浓缩在渗余物中。

[0049]　实施例 1

[0050]　初始加入 450 ml 所述反应混合物。待纯化反应混合物进入设计为平膜试验槽的膜模块，其得自 Dauborn Membransysteme, Ratzeburg，具有 80 cm^2 的面积。在这种模块中的是得自 GMT, Rheinfelden，德国的 oNF2 型 PDMS 膜，在 15 巴的跨膜压下存在 100 L/h 的通过流量。在获得 225 ml 渗透物之后，测定渗透物流动性能，并在渗透物混合物和渗余物

中测定基于磷和镍催化剂成分的体系滞留。

[0051]　实施例 2

[0052]　初始加入 450 ml 所述反应混合物。待纯化反应混合物进入设计为平膜试验槽的膜模块，其得自 Dauborn Membransysteme, Ratzeburg，具有 80 cm^2 的面积。在这种模块中的是得自 Grace, Littleton, CO, USA 的 Starmem 240 型 PI 膜，在 20 巴的跨膜压下存在 100 L/h 的通过流量。在获得 225 ml 渗透物之后，测定渗透物流动性能，并在渗透物混合物和渗余物中测定基于磷和镍催化剂成分的体系滞留。

[0053]　实施例 3

[0054]　初始加入 450 ml 所述反应混合物。待纯化反应混合物进入设计为平膜试验槽的膜模块，其得自 Dauborn Membransysteme, Ratzeburg，具有 80 cm^2 的面积。在这种模块中的是得自 Grace, Littleton, CO, USA 的 Starmem 240 型 PI 膜，在 15 巴的跨膜压下存在 100 L/h 的通过流量。在获得 360 ml 渗透物之后，测定渗透物流动性能，并在渗透物混合物和渗余物中测定基于磷和镍催化剂成分的体系滞留。

[0055]　实施例 1、2 和 3 的膜分离的结果示于下表 2 中。

[0056]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
膜类型	PDMS,oNF2, 得自 GMT,Rheinfelden	Starmem 240, Grace Davison,Littleton,CO,USA	Starmem 240, Grace Davison,Littleton,CO,USA
压力（巴）	15	15	20
温度（°C）	30	30	37
渗透物产率	50%	50%	80%
在最终浓度下的渗透物流量（L/m^2h）	37.5	21.7	12.0
渗余物			
Ni（ppm）	7	12	49
磷（ppm）	43	51	228
渗透物			
镍（ppm）	<1	<1	1
磷（ppm）	2	<1	1

。

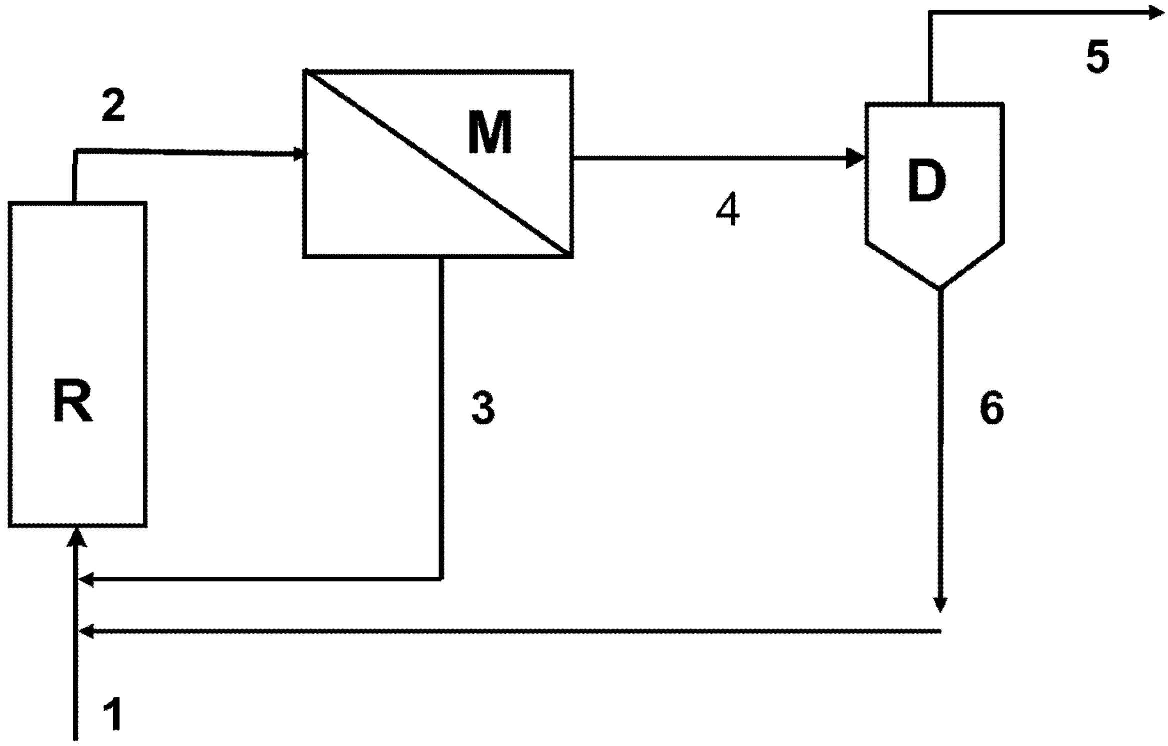


图 1

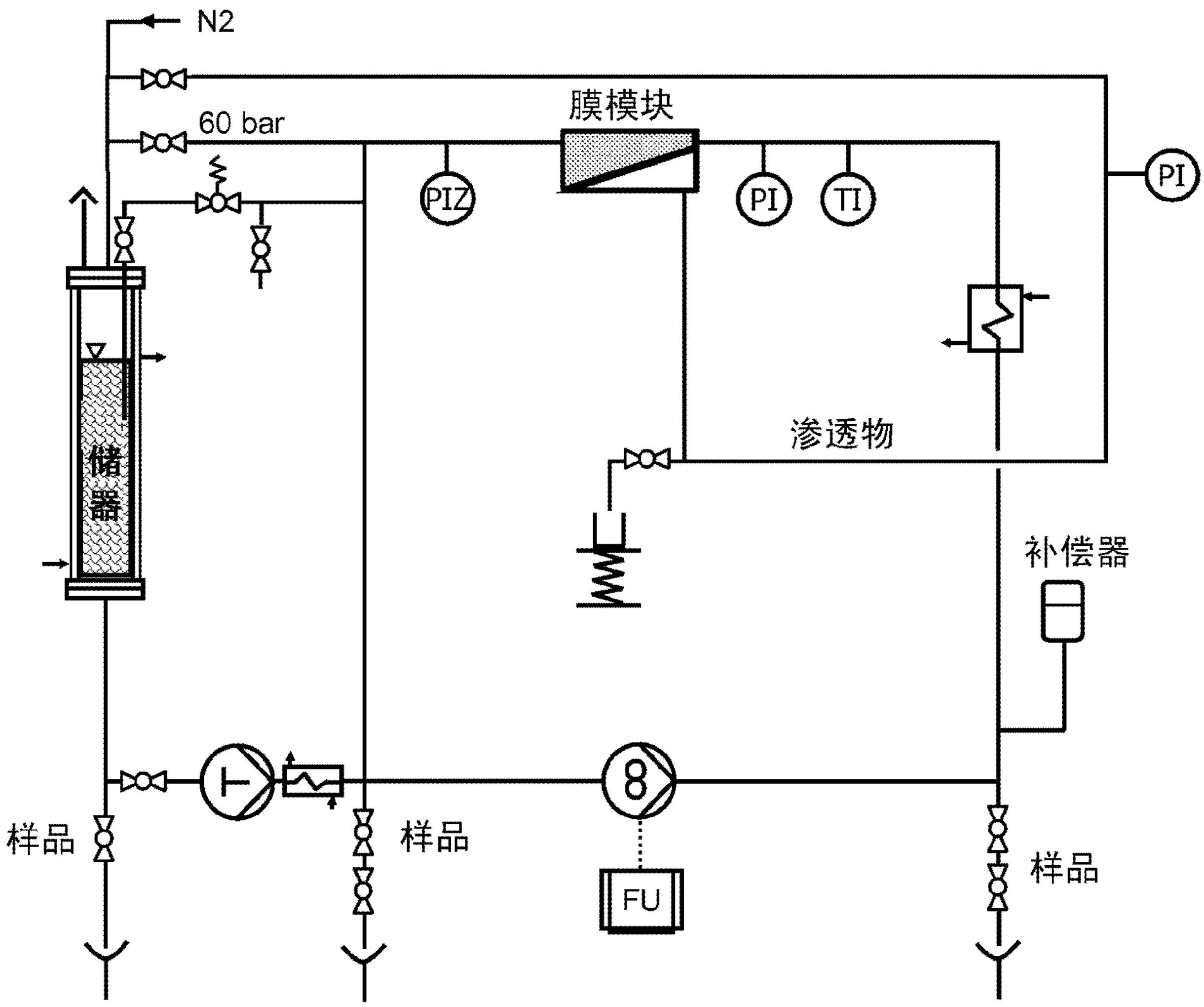


图 2