



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104736547 A

(43) 申请公布日 2015.06.24

(21) 申请号 201380040263.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013.08.13

C07F 7/14(2006.01)

C07F 7/12(2006.01)

(30) 优先权数据

61/682,362 2012.08.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/054611 2013.08.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/028417 EN 2014.02.20

(71) 申请人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 亚伦·科珀诺尔 凯瑟琳·霍纳

克里什纳·詹姆曼奇 D·卡佐利斯

罗伯特·拉森

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 牟静芳 郑霞

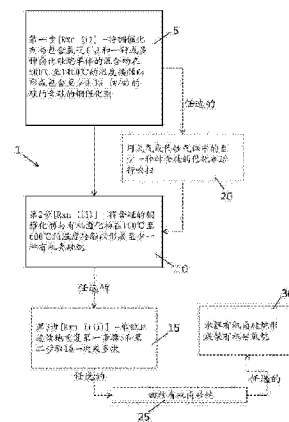
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

通过使氢、卤硅烷和有机卤化物在铜催化剂上以两步法反应制备有机卤硅烷的方法

(57) 摘要

本发明申请涉及按以下两步法制备有机卤硅烷的方法:步骤(i),将铜催化剂与氢气和卤化硅烷接触,从而形成含硅的铜催化剂;以及步骤(ii),将所述含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成所述有机卤硅烷。



1. 一种制备至少一种有机卤硅烷的方法,所述方法包括以下单独且连续的步骤:

将铜催化剂与包含氢气 (H_2) 和一种或多种卤化硅烷单体的混合物在 $500^\circ C$ 至 $1400^\circ C$ 的温度接触以形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂的第一步骤 [Rxn(i)]; 以及

将所述含硅的铜催化剂与有机卤化物在 $100^\circ C$ 至 $600^\circ C$ 的温度接触以形成至少一种有机卤硅烷的第二步骤 [Rxn(ii)];

其中所述卤化硅烷单体包括 $RSiX_3$ 、 $HSiX_3$ 或其混合物; 并任选地将 SiX_4 加入其中, 以使得 R 为具有 1 至约 10 个碳原子的烷基基团并且 X 独立地选自氯代、溴代、氟代或碘代基团;

其中所述铜催化剂选自铜以及包含铜和选自金、镁、钙、铯、锡、镍和硫的至少一种元素的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中作为所述卤化硅烷单体的一部分而添加的所述任选的 SiX_4 为四氯化硅。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的方法, 还包括第三步骤 [Rxn(iii)], 其中将所述单独且连续的第一和第二步骤重复一次或多次。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法, 还包括在将 Rxn(i) 中形成的含硅的铜催化剂与有机卤化物在 Rxn(ii) 中接触之前用氢气或惰性气体中的至少一种对所述催化剂进行吹扫。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中首先将所述含硅的铜催化剂用氢气吹扫, 然后用惰性气体吹扫。

6. 根据权利要求 1-5 所述的方法, 其中所述铜催化剂按所述催化剂的总重量计包含 0.1 至 80% (w/w) 的量的铜。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法, 其中所述铜催化剂还包含金属氧化物或碳基载体。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的方法, 其中所述铜催化剂包含铜和镍。

9. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中所述载体是活性炭。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法, 其中在 Rxn(i) 中形成的所述含硅的铜催化剂按所述含硅的铜催化剂的总重量计包含 0.1 至 55% (w/w) 的硅。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其中氢气与包括任何任选的 SiX_4 的卤化硅烷单体的摩尔比为 $10:1$ 至 $1:1$ 。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的方法, 其中在所述卤化硅烷单体中, R 为甲基基团并且 X 为氯代基团。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的方法, 其中所述有机卤化物具有通式 $R'X'$, 其中 R' 为 C_1 - C_{10} 烷基基团或 C_4 - C_{10} 环烷基基团, 并且 X' 为氯代、溴代、氟代或碘代基团。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中 R' 为甲基基团并且 X' 为氯代基团。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的方法, 其中所述有机卤硅烷具有通式 $R''_2SiX''_2$, 其中 R'' 为 C_1 - C_{10} 烷基基团或 C_4 - C_{10} 环烷基基团, 并且 X'' 为氟代、氯代、溴代或碘代基团。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中 R'' 为甲基基团并且 X'' 为氯代基团。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项所述的方法, 还包括回收所述有机卤硅烷的步骤。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项所述的方法, 其中当温度为 $500^\circ C$ 与 $950^\circ C$ 之间, 所述

铜催化剂与氢气和卤化硅烷单体接触的停留时间为 0.1 秒至 45 分钟。

19. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的方法,其中所述方法还包括水解所述有机卤硅烷以形成聚有机硅氧烷的步骤。

20. 一种聚有机硅氧烷,所述聚有机硅氧烷根据权利要求 19 所述的方法形成。

通过使氢、卤硅烷和有机卤化物在铜催化剂上以两步法反应制备有机卤硅烷的方法

[0001] 本发明整体涉及制备有机卤硅烷的方法。更具体地讲,本发明涉及根据下列方法制备有机卤硅烷,所述方法包括以下单独且连续的步骤:(i) 将铜催化剂与氢气和一种或多种卤化硅烷单体的混合物接触以形成含硅的铜催化剂,以及(ii) 将含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成至少一种有机卤硅烷。

[0002] 本节中作出的陈述仅提供与本发明有关的背景信息,并且可能并不构成现有技术。多种可销售到各种不同行业 and 市场的聚有机硅氧烷经由有机卤硅烷的水解而产生。通常,这些有机卤硅烷使用 Mueller-Rochow 直接法 (Mueller-Rochow Direct Process) 进行商业生产,该方法包括在铜催化剂和多种促进剂的存在下使有机卤化物(比如氯甲烷)在零价硅上通过以生成有机卤硅烷的混合物。然后对该有机卤硅烷的混合物进行纯化和/或分离成单个组分。二甲基二氯硅烷是使用该 Mueller-Rochow 直接法生产的有机卤硅烷的一个例子。

[0003] 用于制备零价硅的常规方法包括在电弧炉中在极高温下碳热还原 SiO_2 。在该方法中,极高温度的产生需要输入大量的能量,这最终会大大增加零价硅的制造成本。与生产零价硅相关的高成本增加了与制造有机卤硅烷相关的总体生产成本。

[0004] 除了 Mueller-Rochow 直接法之外,二有机二卤硅烷还通过四氯化硅与多种甲基氯硅烷的烷化反应制备而得,该烷化反应通过高温下使这些氯硅烷的蒸气与卤化烷一起从细分的铝或锌上通过而发生。然而,该方法会导致大量氯化铝或氯化锌副产物的产生,其在商业规模上的处理成本很高。处理此类副产物还增加了与生产有机卤硅烷(比如二有机二卤硅烷)相关的生产成本。

[0005] 开发形成有机卤硅烷的替代方法,从而解决与上述常规方法相关的一个或多个问题,是一直以来所需要的。其他的适用领域将通过本文提供的说明而变得显而易见。应当理解,说明和具体例子仅旨在示例目的,而非旨在限制本发明的范围。

附图说明

[0006] 本文所述附图仅用于示例目的,而非旨在以任何方式限制本发明的范围。

[0007] 图 1 是根据本发明的教导用于形成有机卤硅烷的方法的示意图。

发明内容

[0008] 本发明的方法一般使用卤化硅烷单体来产生至少一种有机卤硅烷。由于许多卤化硅烷单体不是其他工业过程的副产物,就是使用比形成零价硅所需的能量更少的能量而产生,因此本发明的方法提供多种有益效果。例如,使用该方法可比用于产生有机卤硅烷的常规方法更经济。或者,使用该方法不会产生需要以高成本进行处理的大量金属卤化物副产物。此外,本发明的方法对于较其他有机硅烷更有价值的二有机二卤硅烷的形成提供了更佳的选择性。通过本发明的方法产生的二有机二卤硅烷可使用本领域已知的能够产生聚有机硅氧烷的任何方法进行水解,以供在多种行业和应用中的后续使用。

[0009] 本发明的方法包括两个单独且连续的步骤。第一步 Rxn(i) 包括将铜催化剂与包含氢气 (H_2) 和一种或多种卤化硅烷单体的混合物在约 500°C 至约 1400°C 的温度接触以形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂。第二步 Rxn(ii) 包括将含硅的铜催化剂与有机卤化物在约 100°C 至约 600°C 的温度接触以形成至少一种有机卤硅烷。或者, 有机卤硅烷为二有机二卤硅烷。

[0010] 用于该方法的 Rxn(i) 的卤化硅烷单体包括 $RSiX_3$ 、 $HSiX_3$ 或其混合物; 并任选地将 SiX_4 加入其中, 以使得 R 为具有 1 至约 10 个碳原子的烷基基团并且 X 独立地选自氯代、溴代、氟代或碘代基团。或者, X 为氯代基团, 其中作为卤化硅烷单体的一部分而添加的任选的 SiX_4 为四氯化硅。或者, R 为甲基基团。用于所述方法中的氢气与卤化硅烷单体 (包括作为卤化硅烷单体的一部分的任何任选的 SiX_4) 的摩尔比在 10 : 1 至 1 : 1 的范围内。

[0011] 用于该方法的 Rxn(i) 的铜催化剂由铜或铜和选自金、镁、钙、铯、锡、镍和硫的至少一种元素的混合物构成; 或者, 铜催化剂为铜和镍的混合物。铜催化剂可任选地包含金属氧化物或碳基载体; 或者, 载体为活性炭。本领域的技术人员应当理解, 铜催化剂可包含杂质或各种量的其他金属或非金属元素, 包括但不限于硅, 而不超出本发明的范围。例如, 铜催化剂可以是之前暴露于 Rxn(ii) 的硅化铜催化剂, 其根据如下文所述的任选的第三方法步骤 Rxn(iii) 再生, 或所述催化剂可衍生自另一金属硅化物。无载体铜催化剂按催化剂的总重量计通常包含 0.1 至约 100% (w/w) 范围内的量的铜。在 Rxn(i) 中形成的含硅的铜催化剂按含硅的铜催化剂的总重量计通常包含约 1% 至约 45% (w/w) 的硅。

[0012] 根据本发明的另一方面, 与氢气和卤化硅烷单体接触的铜催化剂的停留时间为约 0.1 秒至约 45 分钟。氢气和卤化硅烷单体接触铜催化剂所处的温度在约 500°C 与约 950°C 之间。

[0013] 用在方法的 Rxn(ii) 中的有机卤化物具有通式 $R'X'$, 其中 R' 为 C_1 - C_{10} 烷基基团或 C_4 - C_{10} 环烷基基团, 并且 X' 为氯代、溴代、氟代或碘代基团。或者, R' 为甲基基团并且 X' 为氯代基团。

[0014] 所述方法还可以包括第三步骤 Rxn(iii), 其中将单独且连续的 Rxn(i) 和 Rxn(ii) 重复一次或多次。任选地, 所述方法还可以包括在将 Rxn(i) 中形成的含硅的铜催化剂与有机卤化物在 Rxn(ii) 中接触之前用氢气或惰性气体中的至少一种对所述催化剂进行吹扫。或者, 首先将含硅的铜催化剂用氢气吹扫, 然后用惰性气体吹扫。

[0015] 根据本发明一个方面, 使用本发明的方法形成的有机卤硅烷可以是具有通式 $R''_2SiX''_2$ 的二有机二卤硅烷, 其中 R'' 为 C_1 - C_{10} 烷基基团或 C_4 - C_{10} 环烷基基团, 并且 X'' 为氟代、氯代、溴代或碘代基团。或者, R'' 为甲基基团并且 X'' 为氯代基团。或者, 有机卤硅烷是可以根据需要分离或纯化的多种有机卤硅烷的混合物。因此, 根据本发明的另一方面, 所述方法还可以包括回收有机卤硅烷或者二有机二卤硅烷的步骤。

[0016] 通过本文提供的说明, 其他适用领域将变得显而易见。应当理解, 说明和具体例子仅旨在示例目的, 而非旨在限制本发明的范围。

具体实施方式

[0017] 以下说明实质上仅为示例性的, 并且决不旨在限制本发明或其应用或用途。应当理解, 在整个说明中, 相应的参考编号指示相同或相应的部件或特征。

[0018] 本发明提供制备至少一种有机卤硅烷的方法。该方法通常包括使用至少两个单独且连续的步骤。参见图 1, 方法 1 中的第一步骤 5 (也称为 Rxn(i)) 包括将铜催化剂与包含氢气 (H_2) 和一种或多种卤化硅烷单体的混合物在约 500°C 至 1400°C 的温度接触以形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂。第二步骤 10 (也称为 Rxn(ii)) 包括将 Rxn(i) 中形成的含硅的铜催化剂与有机卤化物在约 100°C 至约 600°C 的温度接触以形成至少一种有机卤硅烷, 或者至少一种二有机二卤硅烷。

[0019] 该铜催化剂由铜或铜和选自金、镁、钙、铯、锡、镍和硫的至少一种元素的混合物构成。或者, 铜催化剂为铜和镍的混合物。本领域的技术人员应当理解, 铜催化剂可包含杂质或各种量的其他金属或非金属元素, 包括但不限于硅, 而不超出本发明的范围。例如, 铜催化剂可以是之前暴露于 Rxn(ii) 的含硅的催化剂, 其根据如下文所述的任选的第三方法步骤 Rxn(iii) 再生, 或所述催化剂可衍生自金属硅化物, 包括但不限于硅化铜。铜催化剂可任选地包含金属氧化物或碳基载体; 或者, 活性炭载体。换句话讲, 铜催化剂可以是载体催化剂或无载体催化剂。载体的例子包括但不限于铝、钛、锆和硅的氧化物; 活性炭; 碳纳米管; 富勒烯; 和碳的其他同素异形体形式。根据本发明的一个方面, 载体为活性炭。

[0020] 无载体铜催化剂按催化剂的总重量计通常包含 0.1% 至约 100% (w/w) 的铜。或者, 无载体铜催化剂按催化剂的总重量计包含 0.1% 至约 80% (w/w)、或者约 1% 至 80% (w/w)、或者约 10% 至约 80% (w/w)、或者约 40% 至约 80% (w/w) 的铜。

[0021] 当铜催化剂包含载体时, 催化剂按载体和铜或金属混合物的合并重量计通常包含 0.1 至低于 100% (w/w)、或者 0.1 至约 80% (w/w)、或者 0.1 至约 50% (w/w)、或者 0.1 至约 35% (w/w) 的铜或金属混合物。

[0022] 铜催化剂可以呈现本领域技术人员已知的任何物理形式, 包括但不限于团块、颗粒、薄片、粉末和纳米粒子。无载体铜催化剂的若干具体例子包括但不限于金属铜; 金属铜和金属镍的混合物; 金属铜和金属金的混合物; 金属铜、金属金和氯化镁的混合物; 金属铜、金属金和硫的混合物; 金属铜和锡的混合物; 金属铜和铯的混合物; 以及金属铜和氯化钙的混合物。如本文所用, 术语“金属”意指该金属的氧化值为 0。载体铜催化剂的若干具体例子包括但不限于分散在活性炭载体中的上述无载体铜催化剂。

[0023] 本发明的无载体和载体铜催化剂可通过本领域技术人员已知的任何方法制备。例如, 一种制备无载体催化剂的方法包括将各种金属混合在一起以形成铜催化剂。或者, 可首先以预定或所需的比例混合金属盐, 包括但不限于卤化盐、乙酸盐、硝酸盐和羧酸盐, 随后进行已知的还原方法。其中一种还原方法在下文中作为一个具体例子加以描述, 以展示载体铜催化剂的制备。该方法可能会在还原其他盐的同时, 残留下一些不被其还原的盐如氯化镁。

[0024] 载体铜催化剂可按如下方式制备: 将铜盐 (如氯化铜) 溶于溶剂 (如水或酸), 将该混合物施加到载体, 并还原载体表面上的铜盐。例如, 可将 CuCl_2 溶于水或盐酸并与活性炭混合。随后除去过量的 CuCl_2 溶液, 并将活性炭- CuCl_2 混合物干燥。再将 CuCl_2 在活性炭载体上用氢在 500°C 还原以得到载体铜催化剂。本领域的技术人员应当理解, 添加金属盐随后进行还原的步骤可各自作为单个步骤进行或涉及多步方法而不超出本发明的范围。制备无载体和载体铜催化剂的另外例子在本文所述的实例以及在共同未决的国际专利申请 No. PCT/US2011/030683 中提供, 所述国际专利申请在 2011 年 3 月 31 日提交, 其整个内

容据此以引用方式并入。

[0025] 卤化硅烷单体包括 RSiX_3 、 HSiX_3 或其混合物；并任选地将 SiX_4 加入其中，以使得 R 为具有 1 至 10 个碳原子的烷基基团并且 X 独立地选自氯代、溴代、氟代或碘代基团。或者，R 为甲基或乙基基团并且 X 为氯代或溴代基团。卤化硅烷单体的若干例子包括但不限于三氯硅烷、三溴硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三溴硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三溴硅烷或其混合物。可作为卤化硅烷单体的一部分而包括在内的任选的四卤化硅 SiX_4 的若干例子为四氯化硅、四溴化硅、四碘化硅和四氟化硅；或者，四卤化硅为四氯化硅。允许接触铜催化剂的氢与卤化硅烷单体（包括所存在的任何任选的四卤化硅）的摩尔比在 10,000 : 1 至 0.01 : 1、或者约 100 : 1 至 0.1 : 1、或者约 20 : 1 至约 1 : 1、或者约 10 : 1 至约 1 : 1 的范围内。

[0026] 用于方法 1 的第一步 5 即 $\text{Rxn}(i)$ 的反应器系统可包括适于将气体与固体材料合并并使之反应的本领域技术人员已知的任何反应器。例如，合适的反应器构造包括但不限于填充床、搅动床、振动床、移动床、再循环床或流化床。当使用再循环床时，含硅的铜催化剂可从用于执行 $\text{Rxn}(i)$ 的第一床循环到用于进行 $\text{Rxn}(ii)$ 的第二床。当需要促进或控制反应时，反应器系统可包括控制反应温度的装置。氢气和卤化硅烷单体与铜催化剂接触所处的温度可在约 500°C 至 1400°C、或者约 500°C 至约 1200°C、或者约 500°C 至约 950°C 的范围内。氢气和卤化硅烷单体与铜催化剂接触所处的压力可以低于大气压、等于大气压或高于大气压。例如，在约 500°C 至 1400°C 的温度，该压力可在约 100 至 2000 千帕表压 (kPag)、或者约 100 至约 1000kPag、或者约 100 至约 800kPag 的范围内。氢气和卤化硅烷单体可同时进料到反应器中；然而，其他合并方法（比如通过单独的脉冲）也预计会被纳入本发明的范围内。

[0027] 预先确定铜催化剂将与氢和卤化硅烷单体接触的停留时间，以使得足以形成含硅的铜催化剂。例如，铜催化剂与氢和四卤化硅接触的足够停留时间通常为至少 0.01 秒、或者至少 0.1 秒、或者 0.1 秒至约 5 小时、或者 0.1 秒至约 45 分钟、或者 0.1 秒至约 5 分钟。或者，对于进行 Rxn 步骤 (i) 的停留时间没有上限。如本文所用， Rxn 步骤 (i) 的“停留时间”意指铜催化剂在连续方法中通过反应器系统时一个反应器体积的铜催化剂与氢和卤化硅烷单体接触的时间或铜催化剂在间歇方法中置于反应器内的时间。所需的停留时间可通过在连续方法中调节铜催化剂的流速或在间歇方法中调节步骤的持续时间而实现。

[0028] 用于方法 1 的步骤 5 或 $\text{Rxn}(i)$ 的铜催化剂以足量存在。如本文所用，“足量”的铜催化剂意指当氢和卤化硅烷单体与铜催化剂接触时该催化剂足够形成如下文所述的含硅的铜催化剂。例如，足量的催化剂为至少 0.01mg 催化剂 / cm^3 反应器系统体积、或者至少 0.5mg 催化剂 / cm^3 反应器体积、或者 1 至 10,000mg 催化剂 / cm^3 反应器体积。

[0029] 含硅的铜催化剂按含硅的铜催化剂（包括若存在的任何载体）的总重量计包含至少 0.1% (w/w)、或者 0.1 至 90% (w/w)、或者约 0.1% 至约 55% (w/w)、或者约 1% 至约 20% (w/w)、或者约 1% 至约 5% (w/w) 的硅。硅在含硅的铜催化剂中的百分比可用标准的分析测试法进行测定。例如，可用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 和 ICP 质谱法 (ICP-MS) 测定硅的百分比。

[0030] 再次参见图 1，在方法 1 的第二步 10 即 $\text{Rxn}(ii)$ 中，含硅的铜催化剂在约 100°C 至约 600°C 的温度与有机卤化物接触以形成至少一种有机卤硅烷。有机卤化物具有通式 $\text{R}'\text{X}'$ ，其中 R' 为 C_1 - C_{10} 烷基或 C_4 - C_{10} 环烷基，并且 X' 为氯代、溴代、氟代或碘代基团。

[0031] 由 R' 表示的烷基基团通常具有 1 至 10 个碳原子、或者 1 至 6 个碳原子、或者 1 至 4 个碳原子。由 R' 表示的环烷基基团通常具有 4 至 10 个碳原子、或者 6 至 8 个碳原子。含有至少三个碳原子的烷基基团可具有支链或非支链的结构。烷基基团的例子包括但不限于：甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基。环烷基基团的例子包括但不限于环丁基、环戊基、环己基和甲基环己基。或者，R' 为甲基基团并且 X' 为氯代基团。有机卤化物的具体例子包括但不限于：氯甲烷、溴甲烷、碘甲烷、氯乙烷、溴乙烷、碘乙烷、氯环丁烷、溴环丁烷、氯环己烷和溴环己烷。

[0032] 本领域的技术人员应当理解，适用于 Rxn(ii) 的反应器系统与前述的用于 Rxn(i) 的反应器系统相似或相同。用于 Rxn(i) 的反应器系统可与用于 Rxn(ii) 的相同；然而，也可使用单独的或不同的反应器系统而不超出本发明的范围。在这样的反应器系统中，有机卤化物通常通过以下方式与含硅的铜催化剂接触：将有机卤化物进料到含有在 Rxn(i) 中所产生的含硅的铜催化剂的反应器中。使有机卤化物与含硅的铜催化剂接触所处的温度通常为约 100°C 至约 600°C、或者约 200°C 至约 500°C、或者约 250°C 至约 375°C。

[0033] 有机卤化物与含硅的铜催化剂接触的停留时间足以使有机卤化物与含硅的铜催化剂反应形成有机卤硅烷。含硅的铜催化剂与有机卤化物接触的停留时间通常为至少约 1 分钟、或者至少约 5 分钟、或者 1 分钟至约 120 分钟、或者 5 分钟至约 90 分钟、或者 5 分钟至约 60 分钟。或者，对于进行 Rxn 步骤 (ii) 的停留时间没有上限。如本文所用，Rxn 步骤 (ii) 的“停留时间”意指有机卤化物在连续方法中经过反应器系统时一个反应器体积的铜催化剂与该气体接触的时间，或铜催化剂在间歇方法中置于反应器内的时间。所需的停留时间可通过调节有机卤化物的流速或在间歇方法中调节步骤的持续时间而实现。

[0034] 在 Rxn(ii) 中有机卤化物与含硅的铜催化剂接触所处的压力也可以低于大气压、等于大气压或高于大气压。例如，该压力通常为约 100 至 2000 千帕表压 (kPag)、或者约 100 至约 1000kPag、或者约 100 至约 800kPag。

[0035] 用于方法 1 的步骤 10 或 Rxn(ii) 的含硅的铜催化剂以“足量”存在。如本文所用，“足量”的含硅的铜催化剂是当与有机卤化物接触时足够形成下文所述的有机卤硅烷的催化剂。例如，足量的含硅的铜催化剂为至少 0.01mg 催化剂/cm³ 反应器体积；或者至少 0.5mg 催化剂/cm³ 反应器体积；或者，1 至 10000mg 催化剂/cm³ 反应器体积。

[0036] Rxn(ii) 通常进行至含硅的铜催化剂中的硅被消耗，例如下降到预定限度以下为止。使 Rxn(ii) 停止或暂停的含硅催化剂中硅含量的预定限度按催化剂的总重量（包括任何载体）计通常低于其初始重量百分比的 100% (w/w)、或者 90% (w/w) 或更低、或者低于约 75% (w/w)、或者低于约 40% (w/w)。如本文所用，“含硅的铜催化剂中硅的初始重量百分比”意指在含硅的铜催化剂与有机卤化物在 Rxn(ii) 中接触之前含硅的铜催化剂中硅的重量百分比。含硅的铜催化剂中硅的含量可通过以下方式监测：将有机卤硅烷的产生或者二有机二卤硅烷的产生与含硅的铜催化剂中硅的重量百分比进行关联，然后监测有机卤硅烷的产生；或者其可由上述针对含硅的铜催化剂的方法而确定。

[0037] 方法 1 的步骤 5[Rxn(i)] 和步骤 10[Rxn(ii)] 单独且连续地进行。如本文所用，“单独地”意指 Rxn(i) 和 Rxn(ii) 不重叠发生或同时发生。如本文所用，“连续地”意指在

所述方法中 Rxn(ii) 在 Rxn(i) 之后进行 ;但是,在 Rxn(i) 和 (ii) 之间可以进行另外的步骤,比如下文所述。

[0038] 再次参见图 1,本发明的方法 1 还可以包括在暂停或停止 Rxn(ii) 后进行的第三步骤 15[Rxn(iii)]。该第三步骤 15[Rxn(iii)] 涉及将第一步骤 5 和第二步骤 10 重复一次或多次。在重复第一步骤 [Rxn(i)] 后,将得自 Rxn(ii) 的用过的含硅的铜催化剂与包含氢气和卤化硅烷单体的混合物在 500°C 至 1400°C 的温度接触以重新形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂。然后使该重新形成的含硅的铜催化剂通过与有机卤化物在 100°C 至 600°C 的温度接触而重复第二步骤 10[Rxn(ii)] 以形成至少一种有机卤硅烷或者至少一种二有机二卤硅烷。该第三步骤 15[Rxn(iii)] 可进行至少 1 次、或者 1 至 105 次、或者 1 至 1000 次、或者 1 至 100 次、或者 1 至 10 次。本领域的技术人员应当理解,该第三步骤 15[Rxn(iii)] 可进行不止 1 次,对该步骤可以进行的次数没有上限,而不超出本发明的范围 ;或者,可根据商业可行性确定上限。

[0039] 仍参见图 1,方法 1 可以进一步包括在将含硅的铜催化剂与有机卤化物在第二步骤 10[Rxn(ii)] 中接触之前吹扫反应器系统的中间步骤 20。该中间吹扫步骤 20 可与第一 5 和第二 10 步骤的初始执行相结合或在作为第三步骤 15[Rxn(iii)] 的一部分重复这两个步骤 5、10 时在 Rxn(i) 与 Rxn(ii) 之间进行。如本文所用,“吹扫”意指向含有含硅的铜催化剂的反应器引入气体流以除去不需要的物质。不需要的物质为包括例如 H₂、O₂ 和 H₂O 在内的许多物质。吹扫可用惰性气体(比如氩气)或反应性气体(比如氢)完成。

[0040] 如果有有机卤化物或卤化硅烷单体在标准温度和压力下或低于标准温度和压力时为液体,则该方法可以进一步包括在将四卤化硅与铜催化剂在 Rxn(i) 中接触之前或在将有机卤化物与含硅的铜催化剂在 Rxn(ii) 中接触之前通过任何已知的方法预热和汽化有机卤化物或卤化硅烷单体。或者,该方法可以进一步包括 :在其与 Rxn(i) 中的铜催化剂以及 Rxn(ii) 中的含硅的铜催化剂接触前,向液体卤化硅烷单体或有机卤化物鼓入氢气以便蒸发卤化硅烷单体或有机卤化物。

[0041] 再次参见图 1,方法 1 可以进一步包括回收在 Rxn(ii) 中产生的有机卤硅烷的第四步 25。有机卤硅烷可通过例如从反应器系统中移除气态有机卤硅烷然后经由蒸馏进行分离而回收。根据本发明的一个方面,通过上文所述和举例说明的方法 1 所产生的有机卤硅烷为具有通式 R''₂SiX''₂ 的二有机二卤硅烷,其中 R'' 为 C₁-C₁₀烷基基团或 C₄-C₁₀环烷基基团,并且 X'' 为氟代、氯代、溴代或碘代基团。

[0042] 根据本发明的方法制备的二有机二卤硅烷的若干例子包括但不限于二甲基二氯硅烷(即(CH₃)₂SiCl₂)、二甲基二溴硅烷、二甲基二碘硅烷、二甲基二氟硅烷、二乙基二氯硅烷、二乙基二溴硅烷、二乙基二碘硅烷、二环己基二氯硅烷和二环己基二溴硅烷。方法 1 还可以产生其他有机卤硅烷或氢卤硅烷,比如具有通式 R''_aHSiX''_(3-a)、R''₃SiX''₃、HSiX''₃ 和 R''₃SiX'' 的那些,其中 R'' 和 X'' 如上文所定义并且下标(a)为 1 或 2。仍参见图 1,该方法还可以包括额外步骤 30 用以水解在该第四步 25 中回收的有机卤硅烷,从而产生聚有机硅氧烷以供在多种行业和应用中的后续使用。本领域的技术人员应当理解,这种水解可使用能够产生所需的聚有机硅氧烷的本领域已知的任何方法或工艺实现。

[0043] 下列具体实施例用以说明根据本发明的教导而形成至少一种有机卤硅烷的方法,它们不应被视为对本发明的范围的限制。本领域的技术人员根据本发明应当理解,可以在

不脱离或超出本发明的精神和范围的情况下,对本文所公开的具体实施例做出许多改动且仍获得相同或类似的结果。本领域的技术人员还应当理解,本文披露的任何属性皆由常规方式测得并可通过多种不同的方法获得。本文所述的方法代表了一类方法,也可使用其他方法而不超出本发明的范围。

[0044] 以下实例用以更好地说明本发明的方法,但不能被视为对本发明的限制,本发明由所附权利要求限定。除非另行说明,实例中报告的所有份数和百分数均以重量计。表 1 列出了若干用于指示在下述所有实例中确定的术语的缩写。用于所有实例中的反应系统、试剂、产物分析和流速也汇总如下。

[0045] 用于各实例的反应系统包括在流动反应器中的 4.8mm 内径的石英玻璃管。反应器管用 Lindberg/Blue Minimate 2.54cm 管式炉加热。Omega FMA5500 质量流控制器用于控制气体流速。不锈钢鼓泡器用于将卤化硅烷单体引入 H₂ 气体流。卤化硅烷单体在 H₂ 气体流中的量的调节是以使用熟知的热力学原理的计算结果为依据,通过改变鼓泡器中卤化硅烷单体的温度而实现的。反应器流出物穿过瓦尔科仪器有限公司 (Vici) 的致动 6 通阀。

[0046] 表 1:实例中使用的缩写和术语的列表

[0047]

缩写	术语
G	克
mg	毫克
Me	甲基
Wt	重量
%	百分比
mol	摩尔

[0048]

hr	小时
°C	摄氏度
NA	不适用
mL	毫升
cm	厘米
sccm	标准立方厘米/分钟
TCD	热导检测器
Sel.	选择性
MeSiCl ₃	甲基三氯硅烷
Me ₂ SiCl ₂	二甲基二氯硅烷
SiCl ₄	四氯化硅
Me ₂ SiCl ₂ 选择性	二甲基二氯硅烷的重量除以所有其他挥发性含 Si 产物的重量和
Me ₂ SiCl ₂ wt.%	以离开反应器的总质量计,离开反应器的 Me ₂ SiCl ₂ 的重量百分比
GC	气相色谱法

[0049] 用于实例中的活性炭和各种金属或金属盐以及其他试剂购自威斯康星密尔沃基西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, Milwaukee, WI)。含有产物和副产物的反应器系统流

出物使用气相色谱法 (GC) 分析。流速比使用已知热力学原理用氢气、卤化硅烷单体和有机卤化物在标准温度和压力下的流速来确定。

[0050] 实例 1- 使用在 750°C 用 $H_2/SiCl_4$ 以不同的 $H_2:SiCl_4$ 比率处理的铜催化剂产生甲基氯硅烷

[0051] 将通过始润浸渍而制备的包含活性炭负载的铜、金和镁混合物的铜催化剂 (0.5g) 用 $H_2/SiCl_4$ 在 750°C -950°C 通过将 H_2 鼓入不锈钢 $SiCl_4$ 鼓泡器而处理 30 分钟。 H_2 和 $SiCl_4$ 的总流速为 150sccm, 并且 H_2 与 $SiCl_4$ 的摩尔比从 4 : 1 至 1 : 1 变化。 $SiCl_4$ 流速通过在 14.6°C 至 37.2°C 之间改变鼓泡器温度而由 H_2 流速控制。将离开鼓泡器的气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成包含 24-47% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟后, 停止 $SiCl_4$ 流, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 300°C。当反应器达到 300°C 时, 以 50sccm 的氩气流持续 30 分钟将所有 H_2 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并在 300°C 和大气压下持续 60 分钟将 CH_3Cl 以 5sccm 的流速进料到反应器中。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 $(CH_3)_2SiCl_2$ 。

[0052] 接下来, 停止 CH_3Cl 进料, 并将铜催化剂用 H_2 在 500°C 处理 30-60 分钟然后再次与 $H_2/SiCl_4$ 在 750°C -950°C 接触 30 分钟以重新形成含硅的铜催化剂。 H_2 和 $SiCl_4$ 的合并流速为 150sccm, 而 H_2 与 $SiCl_4$ 的摩尔比从 4 : 1 至 1 : 1 变化。在重新形成含硅的铜催化剂后, 将其再次用氩气吹扫, 然后使 CH_3Cl 与如上所述的重新形成的含硅的铜催化剂接触。通过从 4 : 1 至 1 : 1 改变 H_2 与 $SiCl_4$ 比率而将该循环重复大约 20 次。在 750°C 时, 第一步骤 Rxn (i) 中沉积在催化剂上的 Si 的量在 24-44% 的范围内, 而在第二步骤 Rxn (ii) 中, 从沉积的 Si 中被移除的 Si 的量为 3-8%, 视 H_2 与 $SiCl_4$ 比率而定。在步骤 2 中对 Me_2SiCl_2 的累积选择性为 55%, 而不论 H_2 与 $SiCl_4$ 比率如何。在 950°C, 第一步骤 Rxn (i) 中沉积在催化剂上的 Si 的量在 27-47% 的范围内, 而在第二步骤 Rxn (ii) 中, 从沉积的 Si 中被移除的 Si 的量为 2-7%, 视 H_2 与 $SiCl_4$ 比率而定。在步骤 2 中对 Me_2SiCl_2 的累积选择性为 56%, 而不论 H_2 与 $SiCl_4$ 比率如何。该实例展示了二甲基二氯硅烷通过本发明的方法产生并且催化剂上的硅沉积随 H_2 分压的降低 ($SiCl_4$ 分压的升高) 而增加。

[0053] 实例 2- 使用在 750°C 用 $H_2/HSiCl_3$ 处理的铜催化剂产生甲基氯硅烷

[0054] 将通过始润浸渍而制备的包含活性炭负载的铜、金和镁混合物的铜催化剂 (0.5g) 用 $H_2/HSiCl_3$ 在 750°C 通过将 H_2 鼓入 -7.6°C 的不锈钢 $HSiCl_3$ 鼓泡器而处理 30 分钟。 H_2 和 $HSiCl_3$ 的总流速为 150sccm, 而 H_2 与 $HSiCl_3$ 的摩尔比为 4 : 1。将离开鼓泡器的气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成包含最多 43% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟后, 停止 $HSiCl_3$ 流, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 300°C。当反应器达到 300°C 时, 以 50sccm 的氩气流持续 30 分钟将所有 H_2 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并在 300°C 和大气压下将 CH_3Cl 以 5sccm 的流速进料到反应器中。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 $(CH_3)_2SiCl_2$ 。

[0055] 接下来, 停止 CH_3Cl 进料, 并将铜催化剂用 H_2 在 500°C 处理 30-60 分钟然后再次与 $H_2/HSiCl_3$ 在 750°C 接触 30 分钟以重新形成含硅的铜催化剂。 H_2 和 $HSiCl_3$ 的合并流速为 150sccm, 而 H_2 与 $HSiCl_3$ 的摩尔比为 4 : 1。在重新形成含硅的铜催化剂后, 将其再次用氩

气吹扫,然后使 CH_3Cl 与如上所述的重新形成的含硅的铜催化剂接触。将该循环重复 5 次,在 750°C 的第一步骤 Rxn (i) 中沉积在催化剂上的 Si 的量为 43%,而在 300°C 的第二步骤 Rxn (ii) 中从沉积的 Si 中被移除的 Si 的量为 16%。所得的 Me_2SiCl_2 的累积选择性在第二步骤 Rxn (ii) 中为约 60%。该实例展示了二甲基二氯硅烷通过本发明的方法产生并且硅转化率随着 HSiCl_3 进料与 SiCl_4 进料相比而增加。

[0056] 实例 3- 使用在 $750\text{--}950^\circ\text{C}$ 用 $\text{H}_2/\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 处理的铜催化剂产生甲基氯硅烷

[0057] 将通过始润浸渍而制备的包含活性炭负载的铜、金和镁混合物的铜催化剂 (0.5g) 用 $\text{H}_2/\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 在 750°C - 950°C 通过将 H_2 鼓入 21.9°C 的不锈钢 CH_3SiCl_3 鼓泡器而处理 30 分钟。 H_2 和 CH_3SiCl_3 的总流速为 150sccm, 而 H_2 与 CH_3SiCl_3 的摩尔比为 4 : 1。将离开鼓泡器的气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成包含最多 3% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟后, 停止 CH_3SiCl_3 流, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 300°C 。当反应器达到 300°C 时, 以 50sccm 的氩气流持续 30 分钟将所有 H_2 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并在 300°C 和大气压下持续 60 分钟将 CH_3Cl 以 5sccm 的流速进料到反应器中。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 。

[0058] 接下来, 停止 CH_3Cl 进料, 并将铜催化剂用 H_2 在 500°C 处理 30-60 分钟然后再次与 $\text{H}_2/\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 在 750°C 接触 30 分钟以重新形成含硅的铜催化剂。 H_2 和 CH_3SiCl_3 的合并流速为 150sccm, 而 H_2 与 CH_3SiCl_3 的摩尔比为 4 : 1。在重新形成含硅的铜催化剂后, 将其再次用氩气吹扫, 然后使 CH_3Cl 与如上所述的重新形成的含硅的铜催化剂接触。通过在 750°C 和 950°C 改变第一步骤 Rxn (i) 反应温度, 将该循环重复 6 次。与 750°C 相比 (40%), 当第一步骤 Rxn (i) 在 950°C 进行时, 第二步骤 Rxn (ii) 中 Me_2SiCl_2 的选择性较高 (65%)。该实例展示了使用本发明的方法产生二甲基二氯硅烷。

[0059] 实例 4- 使用在 750°C 用 H_2 以及 HSiCl_3 和 SiCl_4 的混合物处理的铜催化剂产生甲基氯硅烷

[0060] 将通过始润浸渍而制备的包含活性炭负载的铜、金和镁混合物的铜催化剂 (0.5g) 用 HSiCl_3 和 SiCl_4 的混合物以及 H_2 在 750°C 处理 30 分钟。将氯硅烷的混合物 ($\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4$) 用注射器泵进料到反应器中, 而 H_2 气体通过质量流控制器进料。 H_2 和氯硅烷的总流速为 150sccm, 而 H_2 与氯硅烷的摩尔比为 4 : 1。在不同的 SiCl_4 与 HSiCl_3 比率下研究反应。将气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成包含 33-45% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟后, 停止氯硅烷进料, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 300°C 。当反应器达到 300°C 时, 以 50sccm 的氩气流持续 30 分钟将所有 H_2 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并在 300°C 和大气压下持续 60 分钟将 CH_3Cl 以 5sccm 的流速进料到反应器中。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 。

[0061] 接下来, 停止 CH_3Cl 进料, 并将铜催化剂用 H_2 在 500°C 处理 30-60 分钟然后再次与 $\text{H}_2/(\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4)$ 在 750°C 接触 30 分钟以重新形成含硅的铜催化剂。 H_2 和 $(\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4)$ 的合并流速为 150sccm, 而 H_2 与 $(\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4)$ 的摩尔比为 4 : 1。在重新形成含硅的铜催化剂后, 将其再次用氩气吹扫, 然后使 CH_3Cl 与如上所述的重新形成的含硅的铜催化剂接触。通过改变第一步骤 Rxn (i) 中的进料比率 ($\text{HSiCl}_3 : \text{SiCl}_4$) 将该循环重复 15 次。所得

的对 Me_2SiCl_2 的累积选择性在第二步骤 Rxn(ii) 中为约 57%。该实例展示了使用本发明的方法产生二甲基二氯硅烷。

[0062] 实例 5- 使用在 750°C 用 H_2 以及 CH_3SiCl_3 和 SiCl_4 的混合物处理的铜催化剂产生甲基氯硅烷

[0063] 将通过始润浸渍而制备的包含活性炭负载的铜、金和镁混合物的铜催化剂 (0.5g) 用 CH_3SiCl_3 和 SiCl_4 的混合物以及 H_2 在 750°C 处理 30 分钟。将氯硅烷的混合物 ($\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4$) 用注射器泵进料到反应器中, 而 H_2 气体通过质量流控制器进料。 H_2 和氯硅烷的总流速为 150sccm, 而 H_2 与氯硅烷的摩尔比为 4 : 1。在不同的 SiCl_4 与 CH_3SiCl_3 比率下研究反应。将气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成包含 10-24% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟后, 停止氯硅烷进料, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 300°C。当反应器达到 300°C 时, 以 50sccm 的氩气流持续 30 分钟将所有 H_2 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并在 300°C 和大气压下持续 60 分钟将 CH_3Cl 以 5sccm 的流速进料到反应器中。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 。

[0064] 接下来, 停止 CH_3Cl 进料, 并将铜催化剂用 H_2 在 500°C 处理 30-60 分钟然后再次与 $\text{H}_2 / (\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4)$ 在 750°C 接触 30 分钟以重新形成含硅的铜催化剂。 H_2 和 $(\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4)$ 的合并流速为 150sccm, 而 H_2 与 $(\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4)$ 的摩尔比为 4 : 1。在重新形成含硅的铜催化剂后, 将其再次用氩气吹扫, 然后使 CH_3Cl 与如上所述的重新形成的含硅的铜催化剂接触。通过改变第一步骤 Rxn(i) 中的进料比率 ($\text{MeSiCl}_3 : \text{SiCl}_4$) 将该循环重复 6 次。所得的对 Me_2SiCl_2 的累积选择性在第二步骤 Rxn(ii) 中为约 48%。该实例展示了使用本发明的方法产生二甲基二氯硅烷。

[0065] 实例 6- 使用在 750°C 用 H_2 以及 HSiCl_3 、 CH_3SiCl_3 和 SiCl_4 的混合物处理的铜催化剂产生甲基氯硅烷

[0066] 将通过始润浸渍而制备的包含活性炭负载的铜、金和镁混合物的铜催化剂 (0.5g) 用 CH_3SiCl_3 、 HSiCl_3 和 SiCl_4 的混合物以及 H_2 在 750°C 处理 30 分钟。将氯硅烷的混合物 ($\text{HSiCl}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4$) 用注射器泵进料到反应器中, 而 H_2 气体通过质量流控制器进料。 H_2 和氯硅烷的总流速为 150sccm, 而 H_2 与氯硅烷的摩尔比为 4 : 1。在不同的 $\text{SiCl}_4 / \text{HSiCl}_3 / \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 比率下研究反应。将气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成包含 15-30% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟后, 停止氯硅烷进料, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 300°C。当反应器达到 300°C 时, 以 50sccm 的氩气流持续 30 分钟将所有 H_2 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并在 300°C 和大气压下持续 60 分钟将 CH_3Cl 以 5sccm 的流速进料到反应器中。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 。

[0067] 接下来, 停止 CH_3Cl 进料, 并将铜催化剂用 H_2 在 500°C 处理 30-60 分钟然后再次与 $\text{H}_2 / (\text{HSiCl}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4)$ 在 750°C 接触 30 分钟以重新形成含硅的铜催化剂。 H_2 和 $(\text{HSiCl}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4)$ 的合并流速为 150sccm, 而 H_2 与 $(\text{HSiCl}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4)$ 的摩尔比为 4 : 1。在重新形成含硅的铜催化剂后, 将其再次用氩气吹扫, 然后使 CH_3Cl 与如上所述的重新形成的含硅的铜催化剂接触。通过改变第一步骤 Rxn(i) 中的进料比率 ($\text{SiCl}_4 : \text{HSiCl}_3 : \text{MeSiCl}_3$) 将该循环重复 8 次。所得的对 Me_2SiCl_2 的累积选择性在第二

步骤 Rxn(ii) 中为约 37%。

[0068] 实例 7- 由在 750°C 用 H₂ 以及 HSiCl₃ 和 SiCl₄

[0069] 的混合物处理的硅化铜催化剂产生甲基氯硅烷通过改变反应时间和氯硅烷组成, 在 750°C, 将包含 92 重量 % 的铜的无载体铜催化剂 (硅化铜, Cu₅Si, 6.15g) 用 HSiCl₃ 和 SiCl₄ 的混合物以及 H₂ 进行处理 [第 1 步, Rxn(i)]。将氯硅烷的混合物 (HSiCl₃+SiCl₄) 用注射器泵进料到反应器中, 而 H₂ 气体通过质量流控制器进料。H₂ 和氯硅烷的总流速为 150sccm, 而 H₂ 与氯硅烷的摩尔比为 1 : 1。在不同的 SiCl₄ 与 HSiCl₃ 比率下研究反应。

[0070] 将气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成具有最多 45% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。在与氯硅烷和 H₂ 反应后, 停止氯硅烷进料, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 320°C。当反应器达到 320°C 时, 用氩气以 50sccm 的流速持续 30 分钟将所有 H₂ 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并将 CH₃Cl 在 320°C 和大气压下以 5sccm 的流速持续 60 分钟进料到反应器中 [第 2 步, Rxn(ii)]。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 (CH₃)₂SiCl₂。

[0071] 然后停止 CH₃Cl 进料, 并将铜催化剂用 H₂ 在 500°C 处理 30-60 分钟然后再次与 H₂/ (HSiCl₃+SiCl₄) 在 750°C 接触以重新形成含硅的铜催化剂。H₂ 和 (HSiCl₃+SiCl₄) 的合并流速为 150sccm, 而 H₂ 与 (HSiCl₃+SiCl₄) 的摩尔比为 1 : 1。在重新形成含硅的铜催化剂后, 将其再次用氩气吹扫, 然后使 CH₃Cl 与如上所述的重新形成的含硅的铜催化剂接触。通过改变氯硅烷组成和反应时间进行了总共 27 个循环。结果见表 2。该实例展示了使用本发明的方法产生二甲基二氯硅烷。

[0072] 表 2 : 反应结果

[0073]

循环	步骤 1 时间 (分钟)	SiCl ₄ : HsiCl ₃ 比率	移除的 Si, 步骤 2 (mg)	Me ₂ SiCl ₂ 的 选择性	MeSiCl ₃ 的 选择性	其他物质的 选择性
1	4	80:20	8	56%	25%	19%
2	4	95:5	10	62%	26%	12%
3	4	95:5	11	61%	22%	17%
4	4	80:20	9	52%	24%	24%
5	8	90:10	14	52%	22%	26%

[0074]

6	16	80:20	38	18%	11%	71%
7	6	90:10	3	47%	32%	21%
8	16	95:5	4	40%	24%	36%
9	4	90:10	5	29%	19%	52%
10	8	80:20	6	58%	30%	11%
11	8	80:20	5	36%	26%	38%
12	8	90:10	9	62%	28%	10%
13	16	90:10	13	65%	22%	13%
14	16	80:20	21	68%	16%	16%
15	16	90:10	75	73%	15%	12%
16	16	95:5	37	58%	28%	14%
17	4	90:10	1	56%	12%	32%
18	16	80:20	27	72%	14%	14%
19	16	90:10	20	40%	16%	43%
20	4	80:20	9	25%	18%	58%
21	4	95:5	7	54%	23%	23%
22	8	90:10	7	53%	29%	18%
23	8	95:5	13	66%	22%	12%
24	8	95:5	9	63%	28%	9%
25	16	95:5	8	61%	26%	13%
26	8	80:20	11	51%	22%	27%
27	8	95:5	15	29%	14%	57%

[0075] 实例 8- 使用在 750℃ 用 H₂ 以及 HSiCl₃ 和 SiCl₄ 的混合物处理的金属铜 催化剂产生甲基氯硅烷

[0076] 将包含 100% 铜的无载体金属铜催化剂 (4g) 用 HSiCl₃ 和 SiCl₄ 的混合物以及 H₂ 在 750℃ 处理 30 分钟 [第 1 步, Rxn(i)]。将氯硅烷的混合物 (HSiCl₃+SiCl₄) 用注射器泵进料到反应器中, 而 H₂ 气体通过质量流控制器进料。H₂ 和氯硅烷的总流速为 150sccm, 而 H₂ 与氯硅烷的摩尔比为 1 : 1。以 70 : 30 的 SiCl₄ 与 HSiCl₃ 比率研究反应。将气体和蒸气进料到包含铜催化剂的流动反应器的玻璃管以形成具有最多 20% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。在与氯硅烷和 H₂ 反应后, 停止氯硅烷进料, 而维持 100sccm 的氢气流, 同时经 1 小时的时间冷却到 320℃。当反应器达到 320℃ 时, 用氩气以 50sccm 的流速持续 30 分钟将所有 H₂ 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并将 CH₃Cl 在 320℃ 和大气压下以 5sccm 的流速持续 60 分钟进料到反应器中 [第 2 步, Rxn(ii)]。

[0077] 对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 (CH₃)₂SiCl₂。反应产生了大约 40mg 反应性 Si, 而对 Me₂SiCl₂ 的选择性为 70%, 对 MeSiCl₃ 的选择性为 24%, 对其他甲基氯硅烷的选择性为 6%。该实例展示了使用本发明的方法产生二甲基二氯硅烷。

[0078] 实例 9- 使用在 750℃ 用 H₂ 以及 HSiCl₃ 和 SiCl₄ 的混合物处理的二氧化硅负载的镍催化剂产生甲基氯硅烷

[0079] 将总共 14g 硅胶用分散在 50ml 去离子水中的 29.72g Ni(NO₃)₂ 浸渍。将所得的混合物置于热板上以移除多余的溶剂。将该材料在 200℃ 的热空气烘箱中干燥 12 小时, 然后在 500℃ 的空气烘箱中煅烧 6 小时。

[0080] 使用固定床反应器对该催化剂的气相活性进行评估。在典型的实验中, 将大约 1g

催化剂在 500°C 以 100sccm 的流速的 H₂ 还原 3-4 小时；然后用 HSiCl₃、SiCl₃ 和 SiCl₄ 的混合物以及 H₂ 在 750°C 处理 30 分钟 [第 1 步, Rxn(i)]。将氯硅烷的混合物 (HSiCl₃+SiCl₄) 用注射器泵进料到反应器中, 而 H₂ 气体通过质量流控制器进料。H₂ 和氯硅烷的总流速为 150sccm, 而 H₂ 与氯硅烷的摩尔比为 1 : 1。

[0081] 以 70 : 30 的 SiCl₄ 与 HSiCl₃ 比率研究反应。将气体和蒸气进料到包含镍催化剂的流动反应器的玻璃管以形成具有最多 40% (w/w) 的 Si 的含硅的镍催化剂。在与氯硅烷和 H₂ 反应后, 停止氯硅烷进料, 而维持 100sccm 的氢气流速, 同时经 1 小时的时间冷却到 320°C。当反应器达到 320°C 时, 用氩气以 50sccm 的流速持续 30 分钟将所有 H₂ 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并将 CH₃Cl 在 320°C 和大气压下以 5sccm 的流速持续 60 分钟进料到反应器中 [第 2 步, Rxn(ii)]。

[0082] 对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 (CH₃)₂SiCl₂。反应产生了大约 5% 的对 Me₂SiCl₂ 的选择性、30% 的对 MeSiCl₃ 的选择性以及 65% 的对其他甲基氯硅烷的选择性。该实例展示了使用本发明的方法产生二甲基二氯硅烷。

[0083] 实例 10- 使用在 750°C 用 H₂ 以及 HSiCl₃ 和 SiCl₄ 的混合物处理的铜 - 镍 双金属催化剂产生甲基氯硅烷

[0084] 将通过始润浸渍而制备的约 1g 包含二氧化硅负载的铜和镍混合物的催化剂用 HSiCl₃ 和 SiCl₄ 的混合物以及 H₂ 在 750°C 处理 30 分钟。将氯硅烷的混合物 (HSiCl₃+SiCl₄) 用注射器泵进料到反应器中, 而 H₂ 气体通过质量流控制器进料。H₂ 和氯硅烷的总流速为 150sccm, 而 H₂ 与氯硅烷的摩尔比为 1 : 1。将气体和蒸气进料到包含铜和镍催化剂的流动反应器的玻璃管以形成具有最多 45% (w/w) 的 Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟后, 停止氯硅烷进料, 而维持 100sccm 的氢气流速, 同时经 1 小时的时间冷却到 320°C。当反应器达到 320°C 时, 用氩气以 50sccm 的流速持续 30 分钟将所有 H₂ 从反应器和催化剂中吹出。30 分钟后, 停止氩气流, 并将 CH₃Cl 在 320°C 和大气压下以 5sccm 的流速持续 60 分钟进料到反应器中。对反应定期取样, 并通过气相色谱法进行分析以按离开反应器的总质量计确定重量百分比 (CH₃)₂SiCl₂。反应产生了大约 20mg 反应性 Si, 而对 Me₂SiCl₂ 的选择性为 30%, 对 MeSiCl₃ 的选择性为 30%, 对其他甲基氯硅烷的选择性为 40%。该实例展示了使用本发明的方法产生二甲基二氯硅烷。

[0085] 以上对本发明的各种形式的描述仅出于示例与说明目的。其并非意图详尽列举本发明或将本发明限制为所公开的精确形式。按照上述教导内容, 可以有許多修改形式或变形形式。经过对所讨论的形式加以选择和描述, 以对本发明的原则和其实际应用提供最佳实施例, 从而使本领域的普通技术人员能够根据特定的用途需求运用本发明的各种形式及作出各种适当的修改。当依据其被赋予的公平、合法和公正的权利范围对其进行解释时, 所有这些修改和变形均为所附权利要求确定的本发明的范围所涵盖。

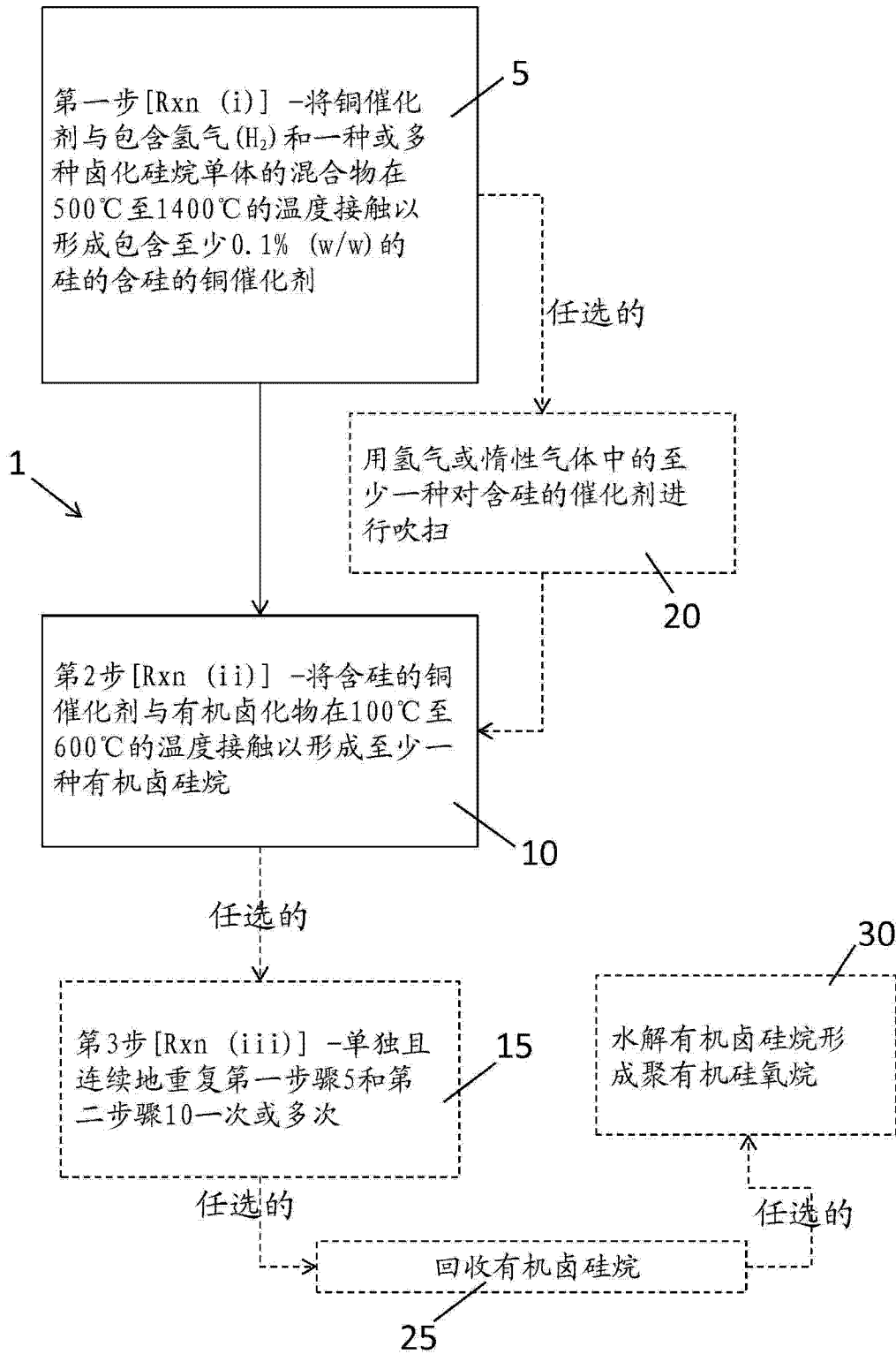


图 1