



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102844322 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201180019329. 7

(22) 申请日 2011. 03. 31

(30) 优先权数据

61/349, 242 2010. 05. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 10. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/030683 2011. 03. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/149588 EN 2011. 12. 01

(73) 专利权人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 D·卡佐利斯

罗伯特·托马斯·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 杨洲 郑霞

(51) Int. Cl.

C07F 7/12(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4314908 A, 1982. 02. 09,

US 20060165580 A1, 2006. 07. 27,

US 4973725 A, 1990. 11. 27,

US 2380996 A, 1945. 08. 07,

Lobusevich N. P. 等, .Reactions during direct synthesis of alkylchlorosilanes. IV. Methylation of silicon tetrachloride in the synthesis of methylchlorosilanes. 《Zhurnal Obshchei Khimii》. 1978, 第 2534-2541 页.

审查员 梁清刚

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

制备二有机二卤代硅烷的方法

(57) 摘要

一种制备二有机二卤代硅烷的方法, 所述方法包括以下单独的且连续的步骤: (i) 在从 500℃ 至 1400℃ 的温度下, 使铜催化剂与包含氢气和四卤化硅的混合物接触以形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂, 其中铜催化剂选自铜以及包含铜和选自金、镁、钙、铈、锡和硫的至少一种元素的混合物; 及 (ii) 在从 100 至 600℃ 的温度下, 使含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成至少一种二有机二卤代硅烷。

1. 一种制备二有机二卤代硅烷的方法,所述方法包括以下单独的且连续的步骤:

(i) 在从 500℃至 1400℃的温度下,使铜催化剂与包含氢气和四卤化硅的混合物接触以形成包含 0.1%至 20% w/w 的硅的含硅的铜催化剂,其中所述铜催化剂选自铜以及由铜和选自金、镁、钙、铈、锡和硫的至少一种元素组成的混合物;及

(ii) 在从 100℃至 600℃的温度下,使所述含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成至少一种二有机二卤代硅烷;

其中所述有机卤化物具有式 RX , 其中 R 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_4 - C_{10} 环烷基,且 X 是氟、氯、溴或碘;及

其中所述二有机二卤代硅烷具有式 R_2SiX_2 , 其中 R 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_4 - C_{10} 环烷基,且 X 是氟、氯、溴或碘。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括:

(iii) 在从 500℃至 1400℃的温度下,使在步骤 (ii) 中与所述有机卤化物接触的所述含硅的铜催化剂与所述包含氢气和四卤化硅的混合物接触以重新形成包含至少 0.1% w/w 硅的所述含硅的铜催化剂;及

(iv) 在从 100℃至 600℃的温度下,使所重新形成的含硅的铜催化剂与所述有机卤化物接触以形成至少一种二有机二卤代硅烷。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,还包括重复步骤 (iii) 和 (iv) 至少 1 次。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,还包括在步骤 (iv) 的使所述重新形成的含硅的铜催化剂与所述有机卤化物接触之前进行吹扫。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括在步骤 (ii) 的使所述含硅的铜催化剂与所述有机卤化物接触之前进行吹扫。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述铜催化剂是负载型的。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述铜催化剂包含从 0.1%至 35% w/w 的所述混合物,并且所述混合物包含铜、金和镁。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中载体是活性碳。

9. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述含硅的铜催化剂包含从 1%至 5% w/w 的硅。

10. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中氢气与四卤化硅的摩尔比是从 20:1 至 5:1。

11. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述四卤化硅是四氯化硅。

12. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中 (ii) 中的所述接触是在氢不存在下进行的。

13. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,还包括回收所述二有机二卤代硅烷。

14. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述氢气和四卤化硅的停留时间是从 0.5 至 10s,并且所述有机卤化物的停留时间是从 1 至 10s。

制备二有机二卤代硅烷的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 无

发明领域

[0003] 本发明涉及制备二有机二卤代硅烷的方法,所述方法包括以下单独的且连续的步骤:(i)使铜催化剂与氢和四卤化硅接触以形成含硅的铜催化剂,及(ii)使含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成二有机二卤代硅烷。

[0004] 发明背景

[0005] 使二有机二卤代硅烷水解来产生多种聚有机硅氧烷,其被出售到许多不同的工业中。通常,通过 Mueller-Rochow 直接方法来商业化生产二有机二卤代硅烷,所述 Mueller-Rochow 直接方法包括在铜催化剂和多种助催化剂的存在下将有机卤化物诸如氯代甲烷通入零价硅中以产生有机卤代硅烷的混合物。在以直接法所生产的有机卤代硅烷中,二甲基二氯硅烷是最有价值的。

[0006] 制备零价硅的典型的商业化工艺包括在极高的温度下,在电弧炉中碳热还原 SiO_2 。产生这些极端温度需要大量的能量,这大大增加了生产零价硅的工艺的成本。因此,零价硅的使用也大大增加了生产二有机二卤代硅烷的成本。

[0007] 除直接方法以外,二有机二卤代硅烷已通过在高温下,将这些氯硅烷及卤代烷的蒸气通入细碎的铝或锌中,通过使四氯化硅和多种甲基氯硅烷烷基化来生产。然而,这一过程导致产生大量的氯化铝或氯化锌,从商业化规模处置大量的氯化铝或氯化锌是高代价的。

[0008] 因此,对避免需要在极高温下通过还原 SiO_2 来生产零价硅以及无需高代价处理副产物的生产二有机二卤代硅烷的更加经济的方法存在需求。

[0009] 发明简述

[0010] 本发明涉及制备二有机二卤代硅烷的方法,所述方法包括以下单独的且连续的步骤:(i)在从 500°C 至 1400°C 的温度下,使铜催化剂与包含氢气和四卤化硅的混合物接触以形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂,其中铜催化剂选自铜以及包含铜和选自金、镁、钙、铯、锡和硫的至少一种元素的混合物;及(ii)在从 100°C 至 600°C 的温度下,使含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成至少一种二有机二卤代硅烷。

[0011] 本发明的方法由四卤化硅生产二有机二卤代硅烷。因为四卤化硅是工业化过程的副产物或者其可利用比生产零价硅所需的能量少的能量来生产,所以本发明的方法可以比用于生产二有机二卤代硅烷的现有过程更经济。而且,该方法不产生需要高代价处理的大量的金属卤化物副产物。最后,该方法生产出与所生产的其它有机硅烷相比具有良好选择性的更有价值的二有机二卤代硅烷。

[0012] 通过本发明的方法生产的二有机二卤代硅烷可按照已知的过程来水解以产生聚有机硅氧烷。如此产生的聚有机硅氧烷用在了许多工业和应用中。

[0013] 发明详述

[0014] 一种制备二有机二卤代硅烷的方法,该方法包括以下单独的且连续的步骤:

[0015] (i) 在从 500℃至 1400℃的温度下,使铜催化剂与包含氢气和四卤化硅的混合物接触以形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂,其中铜催化剂选自铜以及包含铜和选自金、镁、钙、铈、锡和硫的至少一种元素的混合物;及

[0016] (ii) 在从 100℃至 600℃的温度下,使含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成至少一种二有机二卤代硅烷。

[0017] 在步骤 (i) 中,在从 500℃至 1400℃的温度下,使铜催化剂与包含氢气和四卤化硅的混合物接触以形成包含至少 0.1% (w/w) 的硅的含硅的铜催化剂。铜催化剂选自铜以及包含铜和选自金、镁、钙、铈、锡和硫的至少一种元素的混合物。

[0018] 铜催化剂选自铜以及包含铜和选自金、镁、钙、铈、锡和硫的至少一种元素的混合物。混合物通常包括基于混合物的总重量的从 0.1 至小于 100% (w/w) 的铜,可选择地从 50 至小于 100% (w/w) 的铜,可选择地从 70 至小于 100% (w/w) 的铜,可选择地从 80 至 99.9% (w/w) 的铜,混合物的余量为以上所描述的元素中的至少一种。

[0019] 催化剂可以是负载型催化剂或无载体催化剂。载体的实例包括但不限于铝、钛、锆和硅的氧化物;活性碳;碳纳米管;富勒烯;及碳的其它同素异形体。在一个实施方案中,载体是活性碳。

[0020] 当催化剂包括载体时,催化剂通常包括基于载体和铜或混合物的总重量的从 0.1 至小于 100% (w/w),可选择地从 0.1 至 50% (w/w),可选择地从 0.1 至 35% (w/w) 的铜或混合物。

[0021] 催化剂可具有多种物理形式,包括但不限于团块、颗粒、片和粉末。

[0022] 无载体的铜催化剂的实例包括但不限于金属铜;金属铜和金的混合物;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;金属铜和铈的混合物;以及金属铜和氯化钙的混合物。如本文所用的,“金属的”表示金属具有 0 的氧化数。

[0023] 负载型铜催化剂的实例包括在活性碳载体上的上述无载体的铜催化剂,其中负载型铜催化剂包括基于载体和铜或混合物的重量的从 0.1 至 35% (w/w) 的铜或混合物。

[0024] 无载体的和负载型铜催化剂可通过本领域中已知的过程来制备。例如,为了制备无载体催化剂,可将铜、金、氯化镁、锡和钙混合以形成铜催化剂。另外,可以将金属盐(包括但不限于,卤化物、醋酸盐、硝酸盐和羧酸盐)以期望的比例混合,然后经受已知的还原过程。以下描述了一种制备负载型铜催化剂的这样的还原过程。该过程可使一些盐诸如氯化镁不被还原,而还原其它盐。

[0025] 负载型铜催化剂可通过以下来制备:例如,在溶剂诸如水或酸中制备铜盐诸如氯化铜的混合物,将该混合物应用于载体,并在载体的表面上还原铜盐。例如,可将 CuCl_2 溶解于水或盐酸中并将其与活性碳混合。然后,可将过量的 CuCl_2 溶液除去,并干燥活性碳- CuCl_2 混合物。然后,可在 500℃下在活性碳上用氢还原 CuCl_2 以得到负载型铜催化剂。本领域的技术人员将理解,还可进行盐的加入、还原及多步加入以及后续还原的顺序以制备负载型催化剂。在以下实施例部分中也详细地描述了制备负载型金属催化剂的方法。这些催化剂中的一些也是市售的。

[0026] 四卤化硅具有式 SiX_4 , 其中 X 是氯、溴、氟或碘,可选择地是氯、溴或碘,可选择地是

氯。

[0027] 四卤化硅的实例包括但不限于四氯化硅、四溴化硅、四碘化硅、四氟化硅。

[0028] 用于 (i) 的反应器可以是适合于使气体和固体结合的任何反应器。例如,反应器的构型可以是填充床、搅拌床、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进行 (i) 的床循环到用于进行 (ii) 的床。为了促进反应,反应器应该具有用于控制反应区的温度的装置。

[0029] 使氢和四卤化硅与铜催化剂接触的温度通常是从 500 至 1400℃ ;可选择地从 600 至 1200℃ ;可选择地从 650 至 1100℃ 。

[0030] 使氢和四卤化硅与铜催化剂接触的压力可以是低于大气压的、大气压的或超大气压的。例如,在从 500 至 1400℃ 的温度下压力通常是从 100 至 2000 千帕斯卡表压 (kPag) ;可选择地是从 100 至 1000kPag ;可选择地是从 100 至 800kPag 。

[0031] 与铜催化剂接触的氢与四卤化硅的摩尔比是从 10,000 : 1 至 0.01 : 1,可选择地是从 100 : 1 至 1 : 1,可选择地是从 20 : 1 至 2 : 1,可选择地是从 20 : 1 至 5 : 1 。

[0032] 氢和四卤化硅的停留时间足以使氢和四卤化硅接触铜催化剂并形成含硅的铜催化剂。例如,氢和四卤化硅的足够的停留时间通常是至少 0.01 秒 (s) ;可选择地是至少 0.1s ;可选择地是 0.1s 至 10 分钟 ;可选择地是从 0.1s 至 1 分钟 ;可选择地是 0.5s 至 10s。如本文所用的,“停留时间”表示一个反应器体积的反应气体 (即,氢和四卤化硅或有机卤化物) 通过装有铜催化剂的反应器的时间。可通过调整氢和四卤化硅的流量来达到期望的停留时间。

[0033] 通常将氢和四卤化硅同时供应给反应器 ;然而,还设想了其他结合的方法,诸如通过单独的脉冲 (separate pulse) 。

[0034] 铜催化剂是足够量的。如本文所用的,“足够量”的铜催化剂是使氢和四卤化硅与铜催化剂接触时形成下述含硅的铜催化剂的足够的催化剂。例如,足够量的催化剂是反应器体积的至少 0.01mg 催化剂 /cm³;可选择地是反应器体积的至少 0.5mg 催化剂 /cm³;可选择地是反应器体积的从 1 至 10,000mg 催化剂 /cm³ 。

[0035] 进行步骤 (i) 的时间没有上限。例如,步骤 (i) 通常进行至少 0.1 秒钟,可选择地进行从 1 秒钟至 5 小时,可选择地进行从 1 分钟至 1 小时。

[0036] 在方法的步骤 (ii) 中,在从 100 至 600℃ 的温度下,使含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成至少一种二有机二卤代硅烷。

[0037] 含硅的铜催化剂包括基于包含任何载体的含硅的铜催化剂的总重量的至少 0.1% (w/w),可选择地从 0.1 至 90% (w/w),可选择地从 1 至 20% (w/w),可选择地从 1 至 5% (w/w) 的硅。利用标准分析测试来确定含硅的铜催化剂中的硅的百分比。例如,可利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) 来确定硅的百分比。

[0038] 有机卤化物具有式 RX,其中 R 是 C₁-C₁₀烷基或 C₄-C₁₀环烷基,且 X 如以上对四卤化硅所限定并且可以与四卤化硅相同或不同。

[0039] 由 R 表示的烷基通常具有从 1 至 10 个碳原子,可选择地具有从 1 至 6 个碳原子,可选择地具有从 1 至 4 个碳原子。由 R 表示的环烷基通常具有从 4 至 10 个碳原子 ;可选择地具有从 6 至 8 个碳原子。含有至少三个碳原子的烷基可具有支链的或无支链的结构。烷基的实例包括但不限于,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。环烷基的实例包括但不限于,环丁基、环戊基、环己基和甲基环己基。

[0040] 有机卤化物的实例包括但不限于,氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、氯代乙烷、溴代乙烷、碘代乙烷、氯代环丁烷、溴代环丁烷、氯代环己烷和溴代环己烷。

[0041] 适合用于 (ii) 中的反应器是如 (i) 所描述的。对于步骤 (i),可使用与步骤 (ii) 中使用的同一反应器;然而,也可使用单独的反应器。

[0042] 通常,通过将有机卤化物供应到含有步骤 (i) 中产生的含硅的铜催化剂的反应器中来使有机卤化物与含硅的铜催化剂接触。

[0043] 有机卤化物的停留时间足以使有机卤化物与含硅的铜催化剂反应以形成二有机二卤代硅烷。例如,有机卤化物的足够的停留时间通常是至少 0.01s,可选择地是至少 0.1s,可选择地是从 0.5s 至 10 分钟,可选择地是从 1s 至 1 分钟,可选择地是从 1 至 10s。可通过调整有机卤化物的流量来达到期望的停留时间。

[0044] 使有机卤化物与含硅的铜催化剂接触的温度通常是从 100 至 600℃;可选择地从 200 至 500℃;可选择地从 250 至 375℃。

[0045] 步骤 (ii) 通常进行直到含硅的铜催化剂中的硅降到预定限度以下。例如,步骤 (ii) 通常进行直到含硅的铜催化剂中的硅基于包含任何载体的催化剂的总重量,低于其初始重量百分数的 90% (w/w),可选择地是其初始重量百分数的从 1 至 90% (w/w),可选择地是其初始重量百分数的从 1 至 40% (w/w)。如本文所用的,“含硅的铜催化剂中的硅的初始重量百分数”表示在 (ii) 中的含硅的铜催化剂与有机卤化物接触之前含硅的铜催化剂中的硅的重量百分数。含硅的铜催化剂中的硅的量可通过使二有机二卤代硅烷的产生与含硅的铜催化剂中的硅的重量百分数相关联且然后监测二有机二卤代硅烷的产生来监测,或者可以如以上对含硅的铜催化剂所描述的来确定。

[0046] 在 (ii) 中使有机卤化物与含硅的铜催化剂接触的压力可以是低于大气压的、大气压的或超大气压的。例如,压力通常是从 100 至 2000 千帕斯卡表压 (kPag);可选择地是从 100 至 1000kPag;可选择地是从 100 至 800kPag。

[0047] 含硅的铜催化剂是足够量的。如本文所用的,“足够量”的含硅的铜催化剂是当与有机卤化物接触时形成下述二有机二卤代硅烷的足够的催化剂。例如,足够量的含硅的铜催化剂是反应器体积的至少 0.01mg 催化剂/cm³;可选择地是反应器体积的至少 0.5mg 催化剂/cm³;可选择地是反应器体积的从 1 至 10000mg 催化剂/cm³。

[0048] 单独地且连续地进行方法中的步骤 (i) 和步骤 (ii)。如本文所用的,“单独地”表示步骤 (i) 和步骤 (ii) 不重叠或同时发生。如本文所用的,“连续地”表示在所述方法中,在步骤 (i) 之后进行步骤 (ii);然而,可在步骤 (i) 和步骤 (ii) 之间进行额外的步骤,诸如以下所描述的。

[0049] 本发明的方法还可包括在步骤 (ii) 中的含硅的铜催化剂与有机卤化物接触之前以及在 (iv) 中的重新形成的含硅的催化剂与有机卤化物接触之前进行吹扫。如本文所用的,“吹扫”表示将气流引入含有含硅的铜催化剂的反应器以除去不需要的材料。不需要的材料例如是 H₂、O₂ 和 H₂O。可利用惰性气体诸如氩气或利用反应性气体诸如四氯化硅(所述反应性气体可与水反应从而将其除去)来完成吹扫。

[0050] 在本发明的一个实施方案中,在不存在氢、四卤化硅或者氢和四卤化硅这两者下,使在(ii)中接触的含硅的铜催化剂和有机卤化物接触。

[0051] 在一个实施方案中,方法还包括(iii)在从500至1400℃的温度下,使在(ii)中与有机卤化物接触的含硅的铜催化剂与包含氢气和四卤化硅的混合物接触以重新形成包含至少0.1% (w/w) 硅的含硅的铜催化剂;及(iv)在从100至600℃的温度下,使重新形成的含硅的铜催化剂与有机卤化物接触以形成至少一种二有机二卤代硅烷。

[0052] 在另一实施方案中,本发明的方法还包括重复步骤(iii)和步骤(iv)至少1次,可选择地从1至 10^5 次,可选择地从1至1000次,可选择地从1至100次,可选择地从1至10次。

[0053] 如果有机卤化物或四卤化硅在标准温度和压力时或在标准温度和压力以下是液体,则方法还包括在(i)和(iii)中的四卤化硅与铜催化剂接触之前或者在(ii)和(iv)中的有机卤化物与含硅的铜催化剂接触之前通过已知的方法预热并气化有机卤化物或四卤化硅。可选择地,过程还包括在与步骤(i)中的铜催化剂以及(iii)中的含硅的铜催化剂接触之前使氢鼓泡通过液体四卤化硅以使四卤化硅蒸发。

[0054] 过程还可包括回收所产生的二有机二卤代硅烷。二有机二卤代硅烷可通过例如从反应器中取出气态的二有机二卤代硅烷随后通过蒸馏分离来回收。

[0055] 通过以上所描述和示例的过程生产的二有机二卤代硅烷具有式 R_2SiX_2 ,其中R和X如以上对有机卤化物所限定和示例的。

[0056] 根据本过程制备的二有机二卤代硅烷的实例包括但不限于,二甲基二氯硅烷(即 $(CH_3)_2SiCl_2$)、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、二环己基二氯硅烷及二环己基二溴硅烷。

[0057] 该过程还产生其它有机卤代硅烷,诸如具有式 R_aHSiX_{3-a} 、 $RSiX_3$ 和 R_3SiX 的那些,其中R和X是如以上所限定的,且a是1或2。该过程还产生氢卤代硅烷,诸如具有式 $HSiX_3$ 的那些,其中X是如以上所限定的。

[0058] 本发明的方法由四卤化硅生产二有机二卤代硅烷。因为四卤化硅是其它工业化过程的副产物并且其可利用比生产零价硅所需的能量少的能量来生产,所以本发明的方法可以比利用零价硅来生产二有机二卤代硅烷的方法更经济。而且,该方法不产生需要高代价处理的大量的金属卤化物副产物。更进一步,与其它有机硅烷相比,该方法生产出具有良好选择性的更有价值的二有机二卤代硅烷。最后,在该方法中铜催化剂可重新形成并被重新使用,并且重新形成和重新使用增加了二有机二卤代硅烷的生产和选择性。

[0059] 本发明的方法生产了可按照已知的过程来水解以产生聚有机硅氧烷的二有机二卤代硅烷。如此产生的聚有机硅氧烷用在了许多工业和应用中。

实施例

[0060] 给出以下的实施例,以更好地阐述本发明的方法,但不认为是限制本发明(其被描述在所附的权利要求中)。除非另有说明,否则在实施例中所报道的所有份和百分数都是按重量计的。以下表中描述了实施例中所使用的缩写和术语:

[0061] 表1. 实施例中使用的缩写和术语的列表

[0062]

缩写	词
g	克
mg	毫克
Me	甲基
wt	重量
%	百分数
mol	摩尔
hr	小时
°C	摄氏度
NA	不适用
mL	毫升
cm	厘米
sccm	标准立方厘米每分钟
TCD	导热率检测器
Sel.	选择性
Me ₂ SiCl ₂ Selectivity	二甲基二氯硅烷的重量除以全部其它挥发性的含 Si 产物的重量的总和
Me ₂ SiCl ₂ wt. %	基于离开反应器的总质量的离开反应器的 Me ₂ SiCl ₂ 的重量百分数
GC	气相色谱仪

[0063] 生产包含铜、金和镁的铜催化剂的方法

[0064] 将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99+ %, 1.0526 g)、0.0192 g AuCl_3 (99 %) 和 0.0357 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.995%) 溶解于 2.1 mL 的去离子 H_2O 和 0.1 mL 浓 HCl 中以形成金属盐混合物。然后, 将该金属盐混合物加到 1.1734 g 的活性碳中。将没有被活性碳吸收的过量的液体擦去, 且然后在 175°C 下干燥活性碳。被干燥的活性碳具有 1.9355 g 的最终干燥重量。基于活性碳的起始重量及金属溶液负载量, 计算出负载在活性碳上的金属是 22.3% (w/w) 的 Cu、0.71% (w/w) 的 Au 和 0.24% (w/w) 的 Mg。金属负载的活性碳 (0.77 g) 被装入石英玻璃管中并被放置于流动反应器中。通过在 600°C 下, 使 H_2 以 100 sccm (通过 Omega FMA 5500 质量流控制器来控制) 流入反应器内含有催化剂的玻璃管中持续 2 小时来进行催化剂的活化和还原。利用 Lindberg/Blue Minimate 1 英寸的管式炉完成加热。

[0065] 反应装置

[0066] 反应装置包括在流动反应器中的 4.8 mm 内径的石英玻璃管。利用 Lindberg/Blue

Minimite 2.54cm 的管式炉加热反应器管。Omega FMA 5500 质量流控制器被用于控制气体流量。不锈钢 SiCl_4 起泡器被用于将 SiCl_4 引入 H_2 气流中。根据利用熟知的热力学原理的计算通过改变起泡器中 SiCl_4 的温度来调整 H_2 气流中的 SiCl_4 的量。反应器的流出物从 Vici 通过开启的 6- 路阀。

[0067] 试剂

[0068] 实施例中所使用的活性炭、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 AuCl_3 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及其它试剂从 Sigma Aldrich, Milwaukee, WI 购买。

[0069] 产物分析

[0070] 在排出之前将反应器的含有产物和副产物的流出物以恒定的 100uL 注射循环通过开启的 6- 路阀 (Vici)。通过开启注射阀从反应流中取出样品, 并将 100uL 的样品直接通入 7890A Agilent GC-MS 的注射口中以注射口处 100 : 1 的分流比进行分析。平行地放置包含两个 30m SPB- 辛基柱 (Supelco, 250um 内径, 0.25um 厚膜) 的 GC 使得样品在两个柱之间均匀地分离。一个柱至 TCD 来量化反应产物, 而另一个柱至质谱仪 (Agilent 7895C MSD) 以灵敏地检测痕量产物并且明确地鉴别所形成的任何产物。通过 Agilent LTM 组件来加热柱 (即, 柱由加热元件和热电偶包裹使得其精确且快速地升温至期望的温度)。

[0071] 流量

[0072] 利用已知的热力学原理, 由标准温度和压力下的氢、 SiCl_4 和氯代甲烷的流量来确定流量比。

[0073] 实施例 1

[0074] 在 750°C 下, 通过使 H_2 鼓泡通过 -4°C 的不锈钢 SiCl_4 起泡器来在 H_2/SiCl_4 中处理包含按照上述制备的负载了铜、金和镁的混合物的活性炭的铜催化剂 (0.77g), 持续 30 分钟。 H_2 和 SiCl_4 的总流量是 109sccm 且 H_2 与 SiCl_4 的摩尔比是 11.25 : 1。离开起泡器的气体和蒸气被供给到含有铜催化剂的流动反应器的玻璃管中以形成包含从 2 至 3% (w/w) Si 的含硅的铜催化剂。30 分钟之后, SiCl_4 流停止, 并维持 100sccm 的氢流, 同时在 1 小时的期间内冷却至 300°C 。当反应器达到 300°C 时, 在 30 分钟内用 50sccm 的氩气流将全部 H_2 从反应器和催化剂中吹扫出来。30 分钟之后, 停止氩气流, 并在 5sccm 的流量、 300°C 和大气压下将 MeCl 供给通过反应器。将反应定期取样并通过如以上所描述的 GC/GC-MS 进行分析以确定基于离开反应器的总质量的 Me_2SiCl_2 重量百分数。然后, 停止 MeCl 的供给, 并在 750°C 下使含硅的铜催化剂与 H_2/SiCl_4 再次接触 30 分钟, 以重新形成含硅的铜催化剂。 H_2 和 SiCl_4 的总流量是 109sccm, 且 H_2 与 SiCl_4 的摩尔比是 11.25 : 1。在含硅的铜催化剂重新形成之后, 再次用氩气吹扫, 并使 MeCl 与如以上所描述的重形成的含硅的铜催化剂接触。将此循环重复 8 次。结果显示于表 2 中。这一实施例说明, 二有机二卤代硅烷通过本发明的方法生产, 并且二有机二卤代硅烷的选择性和生产随着催化剂的再生和反应的后续循环而改善。

[0075] 表 2. 随着增加的含硅的铜催化剂的再生循环的二有机二卤代硅烷的生产。

[0076]

循环 1			循环 2			循环 3		
时间 (分钟)	Me ₂ SiCl ₂ (wt. %)	Me ₂ SiCl ₂ 选择性	时间 (分钟)	Me ₂ SiCl ₂ (wt. %)	Me ₂ SiCl ₂ 选择性	时间 (分钟)	Me ₂ SiCl ₂ (wt. %)	Me ₂ SiCl ₂ 选择性
1	0.00	NA	1	0.00	NA	1	0.00	NA
8	0.04	0.24	8	0.19	0.63	8	0.27	0.66
15	1.50	0.64	15	4.00	1.04	15	10.01	1.51
22	4.01	1.00	22	7.91	1.79	22	12.00	1.91
29	4.86	1.14	29	6.36	1.70	29	9.01	1.58
36	3.79	0.91	36	4.85	1.40	38	5.56	1.06
43	2.78	0.71	44	3.57	1.04	45	3.76	0.75
54	1.68	0.49	56	2.15	0.67	54	2.45	0.52
64	1.00	0.34	67	1.34	0.46	66	1.45	0.38
74	0.72	0.27	94	0.44	0.24			
			128	0.12	0.09			

[0077]

循环 4			循环 5			循环 6		
1	0.00	NA	1	0.00	NA	1	0.00	NA
8	1.22	1.49	8	1.22	1.18	8	2.16	1.61
15	26.65	2.53	15	26.65	2.64	15	31.38	3.34
22	17.81	2.00	22	17.81	2.43	22	21.29	2.53
29	10.39	1.21	29	10.39	1.58	29	11.63	1.44
37	5.67	0.72	37	5.67	1.03	36	6.90	0.90
44	3.34	0.48	44	3.34	0.66	44	3.78	0.59
54	1.82	0.33	54	1.82	0.48	51	2.42	0.50
64	1.08	0.27	64	1.08	0.41	58	1.79	0.46
79	0.67	0.25	79	0.67	0.41	68	1.18	0.43
93	0.47	0.26	93	0.47	0.38	92	0.40	0.34
104	0.32	0.26	104	0.32	0.34	104	0.20	0.26
循环 7			循环 8					
1	0.03	无其它	1	0.00	NA			
8	2.82	1.68	8	2.16	1.42			
15	18.69	2.79	15	31.38	3.08			
23	20.17	2.53	22	21.29	3.30			
30	12.21	1.59	29	11.63	2.54			
37	6.71	0.93	36	6.90	1.75			
46	3.19	0.53	44	3.78	1.19			
56	1.88	0.44	51	2.42	0.85			
77	0.82	0.42	58	1.79	0.65			
104	0.20	0.24	68	1.18	0.49			
			92	0.40	0.43			
			104	0.20	0.40			

[0078] 实施例 2

[0079] 如以下表 3 所列的铜催化剂根据类似于之前的以上实施例 1 所描述的程序来制备。用如实施例 1 中所描述的氢和四氯化硅并以表 2 中指示的氢与四氯化硅的摩尔比和温度来处理催化剂 30 分钟。如实施例 1 中所描述,用氢和四氯化硅处理之后,然后就将氢、反应器和催化剂用氩气吹扫。在氩气吹扫之后,以 5sccm 的流量在 300℃和大气压下将氯代甲烷引入反应器中。在不同的时间对反应进行取样以通过 GC/GC-MS 评价二甲基二氯硅烷的生产。二甲基二氯硅烷的生产和反应时间列于表 3 中。这一实施例说明,可用于铜催化剂中的其它元素生产二有机二卤代硅烷。

[0080] 表 3. 所评价的不同的铜催化剂、条件以及二甲基二氯硅烷生产。

[0081]

催化剂	催化剂 质量 (g)	SiCl ₄ 流 (sccm)	H ₂ :SiCl ₄ 比	温度 (°C)	总反应时间 (分钟)	Me ₂ SiCl ₂ (mg)	Me ₂ SiCl ₂ 选择性
1	0.86	40.1	2.49:1	650	107	32.6	1.16
2	0.84	40.1	2.49:1	650	85	14.3	0.58
3	0.67	40.1	2.49:1	650	122	14.4	0.53
4	0.70	8.9	11.25:1	750	187	34.6	0.89
5	0.77	8.9	11.25:1	850	104	87.0	1.47
6	0.80	8.9	11.25:1	750	104	59.0	1.17

[0082]

7	0.80	40.1	2.49	650	119	4.0	0.20
---	------	------	------	-----	-----	-----	------

[0083] 表 3 中催化剂的图例：

[0084] 1. 活性碳上 23% 的 Cu

[0085] 2. 活性碳上 30.7% 的 Cu 和 1.0% 的 Ca

[0086] 3. 活性碳上 19.8% 的 Cu 和 0.14% 的 Sn

[0087] 4. 活性碳上 19.1% 的 Cu 和 0.87% 的 Au

[0088] 5. 活性碳上 22.3% 的 Cu、0.71% 的 Au 和 0.24% 的 Mg

[0089] 6. 活性碳上 20% 的 Cu、0.7% 的 Au 和 3% 的 S

[0090] 7. 活性碳上 22.9% 的 Cu、1.4% 的 Cs

[0091] 实施例 3

[0092] 在流动反应器中, 将 0.69g 的包含 20.9% (w/w) 的 Cu (如 CuCl₂) 和 0.63% (w/w) 的 Au (如 AuCl₃) 的活性碳负载的催化剂装载到玻璃管中。然后, 以 100sccm 的流量且在 600°C 下引入氢持续 2 小时。然后, 在 H₂ 下将反应管冷却至室温, 通过气密的不锈钢系统转移至环境受控的 Ar 手套箱, 称重, 然后放回反应器装置中。然后, 在从 0 至 5°C 的温度下以 100sccm 的流量将氢供给通过含有 SiCl₄ 的起泡器, 且然后供给到流动反应器以在 750°C 下接触铜催化剂 30 分钟。30 分钟之后, 使氢气停止流过 SiCl₄ 起泡器并在氢气中且在 600°C 下还原催化剂 1 小时。然后, 在 H₂ 下将反应管冷却至室温, 如上称重, 并返回反应器装置。然后, 将反应器加热至 300°C, 同时将 50sccm Ar 流过催化剂。当达到 300°C 时停止 Ar 流, 并开始使 5sccm 的 MeCl 流到反应管中。从反应流中取出样品并将其注射到 GC-TCD 中用于分析。然后, 如以上所描述的, 再次将反应管冷却, 称重, 并放回反应器装置中。利用相同的参数将该过程重复 10 个循环。每次在 750°C 下用 H₂ 和 SiCl₄ 处理催化剂后, 以所加入的 Si 的质量为基础, 基于催化剂的硅、铜、金和载体的重量的约 3% (w/w) 由 Si 组成。在第十次循环过程中, 该过程以 1.24 的选择性产生 Me₂SiCl₂。这一实施例说明, 在用约 3% 的四卤化硅和氢处理之后, 催化剂可再生并反应以生产二有机二卤代硅烷和含硅催化剂中的一定量的硅。