



(10) 授权公告号 CN 113508119 B

(45) 授权公告日 2024.03.15

(21) 申请号 201980093492.4

(22) 申请日 2019.12.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113508119 A

(43) 申请公布日 2021.10.15

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/083663 2019.12.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/110256 DE 2021.06.10

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 扬·蒂尔曼 里夏德·魏德纳

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 杜兆东

(51) Int.Cl.
C07F 7/12 (2006.01)

(56) 对比文件
US 4889838 A, 1989.12.26
US 3346349 A, 1967.10.10
EP 0146148 A1, 1985.06.26
US 4599441 A, 1986.07.08

审查员 刘维舟

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

三甲基氯硅烷的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过在 Al_2O_3 催化剂存在下将二甲基二氯硅烷(M2)歧化而制备三甲基氯硅烷(M2)和甲基三氯硅烷(M1)的方法,该二甲基二氯硅烷以硅烷混合物的形式使用,该混合物含有80wt%-100wt%的二甲基二氯硅烷(M2),并且添加至100wt%的差值包含M1和M3。

1. 一种通过在 Al_2O_3 催化剂存在下将二甲基二氯硅烷M2歧化而制备三甲基氯硅烷M3和甲基三氯硅烷M1的方法,所述二甲基二氯硅烷M2以包含80wt% -100wt%的所述二甲基二氯硅烷M2的硅烷混合物形式使用,并且其中与100wt%的含量差包含所述甲基三氯硅烷M1和所述三甲基氯硅烷M3。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述歧化之前通过在330-550°C范围的温度下将以下各项经过所述 Al_2O_3 催化剂而活化所述 Al_2O_3 催化剂

(i) SiCl_4 , 或

(ii) HCl气体; 或

(iii) HCl气体与至少一种式(II)的氯硅烷的混合物

$\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$ (II),

其中基团R独立地选自由(i)氢和(ii) C_1 - C_5 烷基组成的组,并且下标x具有0、1、2或3的值。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述氯硅烷是所述二甲基二氯硅烷M2或 SiCl_4 。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中在所述歧化之前通过使HCl气体经过所述 Al_2O_3 催化剂而活化所述 Al_2O_3 催化剂。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使用具有100-200 m^2/g 范围内的BET表面积 Al_2O_3 催化剂。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使用具有0.1-1 cm^3/g 范围内的孔体积的 Al_2O_3 催化剂。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使用 γ - Al_2O_3 催化剂。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述硅烷混合物包含98wt% -100wt%的所述二甲基二氯硅烷M2。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中连续执行所述方法。

三甲基氯硅烷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过二甲基二氯硅烷(M2)在 Al_2O_3 催化剂存在下歧化(disproportionation)而制备三甲基二氯硅烷(M3)和甲基三氯硅烷(M1)的方法,所述二甲基二氯硅烷以硅烷混合物的形式使用,该硅烷混合物包含80wt%-100wt%二甲基二氯硅烷(M2),其中与100wt%的含量差包含M1和M3。

背景技术

[0002] 三甲基氯硅烷(M3)是工业上,例如,用于生产硅酮、疏水化和有机合成的重要原材料。

[0003] 然而,工业上可用的M3量是有限的。例如,它是作为Müller-Rochow工艺的副产物而生成,或它能够从四甲基硅烷(TMS)获得—同样是Müller-Rochow工艺的副产物。Müller-Rochow工艺中生成的硅烷混合物包含浓度为70wt%-90wt%的主产物二甲基二氯硅烷(M2),但还含有甲基三氯硅烷(M1)、三甲基氯硅烷(M3)、二甲基四氯二硅烷和其他硅烷。这些必须通过重整进行分离。

[0004] 已有文献描述了许多将M2歧化为M3和M1的方法。

[0005] 在这方面,EP 0219718A1公开了使用 AlX_3 和 CuX_n 的催化剂络合物将M2歧化为M3和M1,其中X是卤素原子,n为1或2。更具体而言,在实施例2和3中进行了许多实验,其中在 $CuCl/AlCl_3$ 的存在下, $(CH_3)_2SiCl_2$ 在范围为264-300°C的温度下于34.5-37.95巴(bar)压力的高压釜中反应5小时。 $CuCl/AlCl_3$ 摩尔比和温度都改变。

[0006] 以此方式,在实施例3中,在一个实例中(在323°C的温度、5.05wt%的 $AlCl_3$ 和0.26的 $CuCl/AlCl_3$ 摩尔比之下)以及在另一实例中(在322°C的温度、5.05wt%的 $AlCl_3$ 和0.5的 $CuCl/AlCl_3$ 摩尔比之下),获得了最多8.19wt%的M3。然而,这些条件也导致分别生成了17.03wt%和17.99wt%的M1。8.19wt%的M3含量应该对应于与M3相关的85%潜在热力学平衡。

[0007] 所公开的方法的一个根本性的负面因素是连续工艺过程是不可能的,因为 $AlCl_3$ 在约180°C下会升华,而因此会被带出反应器。此外,产物混合物中M1的超化学计量比例表明一定发生了甲基氯硅烷的分解,即发生了不利的副反应。因此,所述方法不适于以工业相关量生产M3。

[0008] US 3 384 652公开了在结晶硅铝酸盐催化剂(沸石)存在下有机(氯)硅烷的歧化反应。尤其公开了二甲基二氯硅烷(M2)在回流条件下在氢沸石Y上歧化为三甲基氯硅烷(M3)和甲基三氯硅烷(M1),其中获得了25%的M3、22%的M1、5%的 $SiCl_4$ 和8%的TMS。产物混合物中还存在40%的未反应M2。然而,获得的M3和M1的量以及 $SiCl_4$ 和TMS的形成与歧化反应的热力学确实相悖。

[0009] 从文献中还已知的是在低沸点硅烷混合物(来自Müller-Rochow方法)中富集三甲基氯硅烷(M3)的方法。

[0010] EP 0147834A1公开了一种用于使通式为 R_nSiX_{4-n} 的单独硅烷歧化的连续方法,其

中R=H、苯基或C₁-C₅烷基;X=卤素且n=1、2或3,其中所述相应的硅烷与活化的结晶 γ -氧化铝催化剂或 η -氧化铝催化剂在200-450°C的温度下接触最多10分钟,活化意指催化剂已预先(a)在500-600°C下处理0.5-2小时,或(b)在400-500°C下减压处理,或(c)用反应性气体如HF或HCl进行处理。更具体而言,在实施例1中进行了许多实验,其中来自Müller-Rochow工艺的低沸点馏分富含M2(初始组成:M2=50.4%,TMS=35.8%)并在管式反应器中于(γ -Al₂O₃ SA-6173,3.2mm挤出物,在400°C下活化0.5小时)存在下进行反应。温度和流速都变化,反应在不加压下进行。以这种方式,在300或400°C的温度和0.27-1.07mL/min的流速下获得了58.0%-68.3%的M3含量。

[0011] 实施例2:初始含量M2=51.7%和TMS=38.7%,催化剂A(γ -Al₂O₃SA-6173,3.2mm挤出物,在400°C下活化0.5小时),0-2.4巴压力,200-400°C,流速0.29-1.17mL/min。获得了30.2%-72.9%的M3含量。

[0012] 实施例3:初始含量M2=36.5%和TMS=23.2%,催化剂A(γ -Al₂O₃SA-6173,1.6mm挤出物,在400°C下活化0.5小时),400°C的反应温度,在400°C下活化0.5小时,0.138巴,44.2%-44.4%的M3,而接触时间为34.5-38.7秒。

[0013] 两个实施例中M3的高产率是起始混合物中高TMS含量的结果。

[0014] US 5493043公开了一种在氧化铝催化剂存在下在150°C以上用于富集具有二甲基氯硅烷或三甲基氯硅烷(M3)的低沸点甲基硅烷混合物的方法。该甲基硅烷混合物源自Müller-Rochow合成的馏出物。为了在该混合物中富集M3,在该混合物中至少需要存在四甲基硅烷(TMS)和二甲基二氯硅烷(M2),并且在该工艺中的温度需要处于180-304°C的范围内。

[0015] 还描述了有机硅烷反应中的含活化铝的催化剂。

[0016] US 3 207 699公开了用三甲基甲硅烷基团浸渍的催化剂,用于重排三甲基硅烷。在实施例VI中, η -Al₂O₃催化剂在510°C下用三甲基硅烷润湿和浸渍。

[0017] US 3 346 349公开了用式R₁R_nSiX_(3-n)的有机硅烷或卤代硅烷活化的合成氧化铝-氧化铝催化剂,其中R_n和R₁是氢或C₁-C₅烷基,X是卤素,n是0-3的整数。该催化剂用于由甲基化氯硅烷制备二甲基二氯硅烷。

[0018] 为了满足对这种原材料的工业需求,因此另外需要一种简单的M3制备方法,其中M3的含量接近热力学最大值。

发明内容

[0019] 该目的通过本发明的方法实现,其在权利要求1-9中更详细地阐明。

[0020] 本发明的方法提供接近热力学最大值的非常好的M3产率。此外,M1以化学计量的量形成,这表明没有发生副反应或分解反应。

[0021] 本发明提供了一种在Al₂O₃催化剂存在下通过二甲基二氯硅烷(M2)的歧化而制备三甲基氯硅烷的方法,该二甲基二氯硅烷以硅烷混合物的形式使用,该硅烷混合物包含至少80wt%的二甲基二氯硅烷(M2),并且其中与100wt%的含量差包含M1和M3。

[0022] 硅烷歧化—严格而言,这应该称为歧化作用—是指单独硅烷重排为两种或更多种不同的硅烷(例如,M2→M3+M1),其中所形成的硅烷中的取代基(例如,C1和CH₃)具有与原始硅烷不同的取代模式。硅烷歧化反应能够,例如,由下式(I)进行图示说明:



[0024] 在二甲基二氯硅烷的这种歧化中,热力学平衡的位置通常是在高浓度的二甲基二氯硅烷下。在无催化剂之下,该歧化反应非常缓慢或根本不发生;使用现有技术的催化剂和条件,该反应同样仍然太慢或无法达到M3的热力学可能产率。

[0025] M2以包含80wt%-100wt%的二甲基二氯硅烷(M2)的硅烷混合物的形式使用,并且其中与100wt%的含量差包含M1和M3。

[0026] 该硅烷混合物优选包含98wt%-100wt%的M2,最优选该硅烷混合物包含99.5wt%-100wt%的M2。含量差优选仅包含M1。

[0027] 该 Al_2O_3 催化剂优选在歧化之前将以下各项通过在范围为330-550°C的温度下的催化剂而进行活化

[0028] (i) SiCl_4 , 或

[0029] (ii) HCl 气体; 或

[0030] (iii) HCl 气体与至少一种式(II)的氯硅烷的混合物

[0031] $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$ (II),

[0032] 其中基团R独立地选自由(i)氢和(ii) C_1 - C_5 烷基组成的组,并且下标x具有0、1、2或3的值。

[0033] 式(II)中的基团R优选独立地选自甲基或氢。

[0034] 式(II)的氯硅烷的实例是 Me_2SiCl_2 、 Me_3SiCl 、 MeSiCl_3 、 Me_2ClSiH 、 Cl_3SiH 、 SiCl_4 。

[0035] Al_2O_3 催化剂特别优选在歧化之前通过将HCl气体通过该催化剂而活化。

[0036] 该活化中的接触时间通常为1-100秒。

[0037] 优选使用BET表面积范围为100-200 m^2/g ,更优选范围为150-180 m^2/g 的 Al_2O_3 催化剂。

[0038] BET比表面积是根据标准ASTM D 3663-78通过氮吸附而测定的比表面积,该标准是基于Brunnauer-Emmet-Teller方法(J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309-319)。

[0039] 所用的 Al_2O_3 催化剂优选具有范围为0.1-1 cm^3/g ,更优选范围为0.4-0.5 cm^3/g 的孔体积。

[0040] 该孔体积能够,例如,通过水银孔隙率测定法(mercury porosimetry)进行测定。

[0041] Al_2O_3 催化剂可以包含最高达20wt%的其他元素,例如,碳,或少量的硅和/或氯。例如,因此可能存在用于成型的辅助物质的残留物。

[0042] 该 Al_2O_3 催化剂通常以成型体的形式存在。成型体的实例为片剂、颗粒、球体、环、圆柱体、空心圆柱体。

[0043] 成型体的尺寸优选处于1-10mm范围内,更优选2-4mm范围内。

[0044] 特别优选使用 γ - Al_2O_3 催化剂。最优选使用具有BET表面积范围为100-200 m^2/g 、孔体积范围为0.1-1 cm^3/g 和尺寸范围为1-10mm的成型体形式的 γ - Al_2O_3 催化剂。

[0045] 本发明的方法特别优选在390-490°C范围内的温度和小于1巴的压力下进行。

[0046] 该方法可以连续或间歇进行,优选连续工艺过程。随着工艺过程连续运行,M2能够通过蒸馏从产物混合物中分离出来并返回到工艺过程中。

[0047] 该硅烷混合物的接触时间通常处于0.1-120秒的范围内,优选1-30秒的范围内,更优选接触时间在10-15秒的范围内。

[0048] 在反应结束时,三甲基氯硅烷能够,例如,通过蒸馏从反应混合物中分离出来。

具体实施方式

[0049] 实施例:

[0050] 实验在填充有 Al_2O_3 (Al 3438T 1/8"颗粒, BASF) 的管式反应器中进行。反应器用加热夹套加热; 填充有催化剂的加热区具有约30cm的高度和5cm的直径。M2在能够与催化剂接触之前首先进行气化和预热。产物混合物通过回流冷凝器进行冷凝和收集。

[0051] GC测量使用Agilent 6890N (WLD检测器; 色谱柱: Agilent HP5: 长度: 30m/直径: 0.32mm/膜厚: 0.25 μm ; Restek RTX-200: 长度: 60m/直径: 0.32mm/膜厚: 1 μm) 来完成。保留时间与市售物质进行比较, 所有化学品均按购买时原样使用。所有数值均以重量百分比表示。

[0052] 实施例1:

[0053] 该催化剂在450 $^{\circ}\text{C}$ 下用气化 SiCl_4 活化(在床中心进行内部测量)。在反应器内部温度为378 $^{\circ}\text{C}$ 且在反应器中的接触时间为 ~ 20 秒之下, 将150mL气化M2泵送通过催化剂床, 并对冷凝产物混合物进行分析。

[0054] 产物混合物由76.9wt%的M2、13.3wt%的M1和9.6wt%的M3组成。存在少量未确定的副产品。

[0055] 实施例2:

[0056] 使用与实施例1中相同的催化剂载量, 在反应器内部温度为377 $^{\circ}\text{C}$ 且在反应器中的接触时间为 ~ 30 秒之下, 将150mL气化M2泵送通过该催化剂床, 并分析冷凝的产物混合物。

[0057] 该产物混合物由74.1wt%的M2、15.4wt%的M1和10.2wt%的M3组成。存在少量未确定的副产品。

[0058] 实施例3:

[0059] 使用与实施例1中相同的催化剂载量, 在反应器内部温度为485 $^{\circ}\text{C}$ 且在反应器中的接触时间为 ~ 7 秒之下, 将150mL气化M2泵送通过该催化剂床, 并分析冷凝的产物混合物。

[0060] 产物混合物由75.1wt%的M2、14.2wt%的M1和10.7wt%的M3组成。存在少量未确定的副产品。

[0061] 实施例4:

[0062] 该催化剂在450 $^{\circ}\text{C}$ 下用 HCl 气体活化(在床中心进行内部测量)。在反应器内部温度为390 $^{\circ}\text{C}$ 且在反应器中的接触时间为 ~ 25 秒之下, 将150mL气化M2泵送通过该催化剂床, 并对冷凝的产物混合物进行分析。

[0063] 产物混合物由77.9wt%的M2、12.8wt%的M1和9.3wt%的M3组成。存在少量未确定的副产品。

[0064] 实施例5:

[0065] 该催化剂在450 $^{\circ}\text{C}$ 下用 HCl 气体与气化 SiCl_4 的混合物进行活化(在床中心进行内部测量)。在反应器内部温度为400 $^{\circ}\text{C}$ 且在反应器中的接触时间为 ~ 18 秒之下, 将150mL气化M2泵送通过该催化剂床, 并分析冷凝的产物混合物。

[0066] 产物混合物由78.0wt%的M2、12.6wt%的M1和9.4wt%的M3组成。存在少量不确定的副产品。

[0067] 实施例6:

[0068] 将20g催化剂(预先用 HCl 活化)和150mL M2在密闭高压釜中加热至350 $^{\circ}\text{C}$ 长达3小时。冷却后, 打开高压釜并分析内容物。

[0069] 产物混合物由76.8wt%的M2、14.1wt%的M1和9.1wt%的M3组成。存在少量未确定的副产品。

[0070] 比较实施例1:

[0071] 使用未活化的催化剂载量,在反应器内部温度为350℃且在反应器中的接触时间为~60秒之下,将150mL气化M2泵送通过该催化剂床,并对冷凝产物混合物进行分析。

[0072] 产物混合物由68.3wt%的M2、14.4wt%的M1和7.7wt%的M3组成。还存在另外8.4wt%的不能进一步使用的部分氯化甲基化二硅氧烷。

[0073] 实施例表明M3的产率和所形成的M1的量都比现有技术中获得的值好得多。它们也对应于EP 0219718中引述的热力学平衡。