

文章编号: 1005—0523(2004)02—0150—03

AlCl_3 催化的一甲和三甲的歧化实验研究

徐文媛

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 在常压下研究了一甲基三氯硅烷与三甲基氯硅烷歧化制备二甲基二氯硅烷的反应, 得出先通入后者与催化剂作用有利于提高主产物的产量, 并得出了在此工艺下的最佳操作条件.

关 键 词: 二甲基二氯硅烷; AlCl_3 ; 歧化; 常压

中图分类号: F240

文献标识码: A

二甲基二氯硅烷(简称二甲, M_2)是用途最广, 用量最大的有机硅单体. 目前国内外普遍采用直接合成法对其进行生产. 但这种方法一则对二甲的选择性不够高, 难以满足市场对二甲的需求, 而且副产较多的一甲基三氯硅烷(简称一甲, M_1 , 约占 5%~15%). 一甲应用有限, 随着生产规模的不断扩大, 一甲也大量积压^[1]. 如果采用歧化法, 将多余的一甲与三甲基氯硅烷(简称三甲, M_3)反应, 转化成二甲, 既可解决上述难题, 又可改善我国大量进口二甲的现状, 变废为宝^[2]. 国外普遍采用的工艺是在高压反应釜中进行的间歇式高温高压反应工艺, 此法能耗高, 危险性大, 且二甲得率不高. 本文采用常压的连续反应工艺对此进行改进, 得到了较好的结果.

采用以前研究^[3]相同的反应装置和试剂.

1 一甲和三甲同步与催化剂作用

由于 AlCl_3 的升华温度较低, 经过实验摸索, 在 343K 反应时, 可完全避免其升华, 并避免其溶入产物. 反应在一长、直玻璃管中进行. 先将催化剂称量, 置之于反应管中, 并用玻璃纤维将其隔成数层; 将反应管加热至 343K 并恒温; 称量等量的 M_1 和 M_3 并分别置之于两个三口烧瓶中; 将烧瓶置于两油浴

中, 并分别加热至 308K(M_3)和 313K(M_1); N_2 以 20 mL/min 的速率鼓泡通入两烧瓶中; N_2 将一甲和三甲同时带入玻璃直管中反应; 所得产物经蛇形冷凝管冷却后, 用锥形瓶收集, 并经气相色谱分析. 色谱柱采用不锈钢柱, 长 3m, 内径 3mm; 固定液为 FS-1265(50% 三氟丙基甲基聚硅氧烷); 担体为 chromosorb P-AW, 0.128~0.180 mm(60~80 目); 固定液配比为 5%~25%; 柱箱温度为 313~343 K; 汽化室温度为 373~413 K; 检测室温度为 393~433 K; 载气用氢气, 99.9%; 柱前压为 0.1 MPa; 桥流为 50~100 mA; 内标物为苯; 进样量为 5 μL ^[4].

1.1 催化剂用量的影响

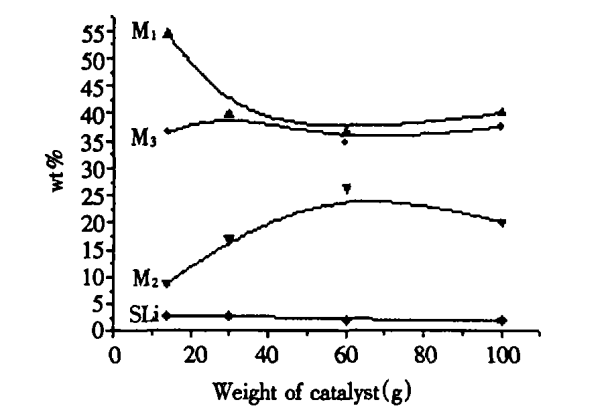
不改变其它反应条件, 考察催化剂用量对该歧化反应的影响, 重复实验后, 反应结果如下图所示.

由图 1 可知, 不论催化剂用量多少, 产物中三甲的含量均小于相应一甲的含量, 说明等量的一甲和三甲在反应后, 产物中残留的三甲含量小于一甲, 即反应过程中所消耗的三甲用量大于一甲. 这与前述之反应机理是比较一致的. 随着催化剂用量的增大, 二甲的含量有先增加后减小的趋势, 当催化剂用量达到 60g 时, 二甲的含量达到最大(26.44%). 随着催化剂用量的增加, 一甲和三甲与催化剂的接触时间也相应增加, 使反应物在催化剂上的停留时间也相含量也将随之增加. 催化剂含量过大(超过

收稿日期: 2003—12—04

作者简介: 徐文媛(1975—), 女, 江西南昌人, 博士, 从事有机硅方面的研究.

60g 时), 虽然增加了反应物与催化剂的接触时间, 但同时也增加了二甲与催化剂的接触机会, 导致该歧化反应向逆过程进行的几率增加, 同时也给产物二甲的脱附带来困难, 这可能是催化剂含量过大二甲含量反而减小的原因.



2 一甲和三甲异步与催化剂作用

表 1 先加入一甲的实验结果										
Run	Temp. of oil bath(℃)		Temp. of glass tube (℃)	Cat. (g)	Flowing rate of N ₂ (mL/min)		Mixture of products (wt %)			
	M ₃	M ₁			M ₃	M ₁	M ₃	M ₁	M ₂	ΣLi
1	35	40	70.0	14.0	20	20	59.60	37.29	0.00	3.11
2	35	40	70.0	30.0	20	20	56.17	39.09	0.00	4.74

2.2 先加入三甲与催化剂作用

与对照实验类似, 先加入三甲至反应管中, 使其与催化剂先接触, 12 h 后, 在继续通入三甲的同时再通入一甲到玻璃管中反应, 其结果如下:

2.2.1 催化剂用量的影响

催化剂的用量、载气流速和接触时间三者是相互关联的, 当载气流速一定时, 催化剂的用量和接触时间是成正比的, 即催化剂用量越大, 反应物与催化剂的接触时间也越长. 观察表 2 中的数据可知,

表 2 先加入三甲的实验结果										
Run	Temp. of oil bath(℃)		Temp. of glass tube (K)	Cat. (g)	Flowing rate of N ₂ (mL/min)		Mixture of products (wt %)			
	M ₃	M ₁			M ₃	M ₁	M ₃	M ₁	M ₂	ΣLi
1	308	313	343.0	14.0	20	20	21.23	23.62	50.66	4.49
2	308	313	343.0	30.0	20	20	4.57	5.75	88.94	0.74
3	308	313	343.0	40.0	20	20	10.98	12.07	76.49	0.46

比较图 1 和表 2 的反应结果, 可知改变了反应工艺, 即先将三甲加入与催化剂作用, 能明显提高主产物二甲的含量. 在两者同时加入时, 无论怎样提高催化剂的用量以增加反应的接触时间也无法达到先加入三甲时最小催化剂用量的反应结果

根据前面的研究^[3], 催化剂将优先与三甲作用. 故, 变一甲和三甲同步通入玻璃管、同时接触催化剂的反应, 为异步通入、与催化剂先后接触的反应.

2.1 先加入一甲与催化剂作用

不改变其它反应条件, 先将一甲通入反应管与催化剂接触, 12 h 后, 在不断加入一甲的同时再加入三甲. 此对照实验的结果如下表所示.

观察表 1 中的数据, 发现, 即使将催化剂的用量增加到 30 g, 在先加入一甲(与催化剂作用)的情况下, 仍不能得到目的产物二甲, 产物中二甲的含量为零, 且仅有为数不多的低沸物生成. 说明先加入一甲不利于该歧化反应的进行, 这与前述之反应机理是较为统一的.

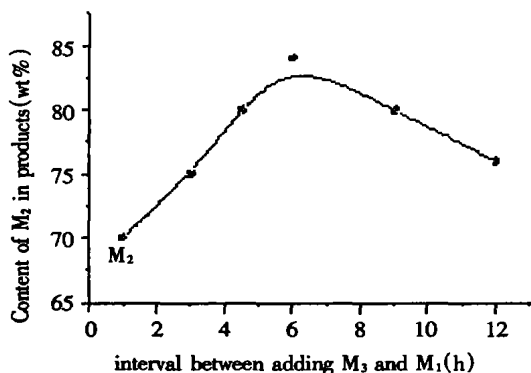
随着催化剂用量的增加, 二甲的含量有先增加再减少的趋势. 可能是由于随着催化剂含量的增加, 一甲和三甲与催化剂的接触时间延长, 从而反应更充分, 故而二甲的含量也增加; 但当催化剂含量过大时(40 g), 不仅反应物与催化剂的接触时间延长, 而且产物与催化剂的接触机会也增多, 造成了二甲的脱附困难, 同时增加了逆反应进行的几率, 故而二甲的含量又稍有下降. 可知当催化剂用量为 30g 时, 产物中二甲的含量的达到最大 88%.

(50%以上), 即在先通入三甲后, 只要使用 14 g 的催化剂就能得到比同时加入两种反应物时且使用 60 g 催化剂还要高的二甲得率. 故而可以证明, 改变反应物的加入顺序, 先通入三甲与催化剂作用能明显提高二甲的得率. 这与前面的研究^[3]是较为统一

的.

2.2.2 反应物通入时间间隔的影响

根据前面的研究^[3], 催化剂将优先与三甲作用, 但此两者作用生成中间体所需的具体时间并不能从计算中得知, 即表明通入三甲和一甲的时间间隔也不得而知. 故对此时间间隔有必要进行研究. 反应的具体结果见上图所示. 由图 2 可得, 随着时间间隔的延长, 产物中二甲的含量有先增加后减小的趋势. 在时间间隔为 6 h 时, 二甲的得率达到最大 (84% 左右), 此时反应的正过程进行得最完全. 分析其原因, 可能是时间间隔越长, 三甲与催化剂的接触机会也越大, 三甲与催化剂的作用必将更充分, 故在 6 h 前, 随着时间间隔的增加, 产物中二甲的含量也增加; 根据反应机理, 三甲与催化剂作用首先生成中间体和产物二甲, 当时间间隔过长时 (大于 6 h), 三甲已反应完全, 若还未通入一甲, 则生成的中



Experimental Study on the Redistribution of Chlorotrimethyl and Trichloromethyl Silane Catalyzed by $AlCl_3$

XU Wen-yuan

(School of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The redistribution of chlorotrimethyl and trichloromethyl silane has been studied experimentally. It has found that the art of inverting chlorotrimethylsilane to the tube containing catalyst would be better to improve the yield of dichlorodimethylsilane. And the best operating conditions are also gained.

Key word: Dichlorodimethylsilane; $AlCl_3$; Redistribution; Normal pressure

间体有可能与三甲继续作用而生成副产物 (具体的解释见我下一篇文章— $AlCl_3$ 催化的理论研究). 故根据图 2, 最佳的反应物通入时间间隔为 6 小时.

3 结 论

采用 $AlCl_3$ 为催化剂, 经过常压下的实验研究所得结论如下: 先加入三甲与催化剂先作用反应工艺效果最好. 只需使用 30 g 催化剂, 便能得到 88% 以上的二甲, 效果较好. 说明先通入三甲的工艺能大大提高二甲的产率, 这与计算所得反应机理是较为统一的^[5].

致谢: 感谢博导李凤仪教授对本文完成所提供的帮助!

参考文献:

- [1] 徐文媛, 李凤仪, 王乐夫. 二甲基二氯硅烷的制备与应用. 江西科学, 2002, 20(3): 190~193.
- [2] 薛金根, 龙剑锋, 龚守贤, 等. 甲基三氯硅烷歧化法制备二甲基二氯硅烷. 有机硅材料, 2000, 14(5): 20~22.
- [3] 徐文媛, 李凤仪, 王乐夫, 洪三国. 常压、70℃ 下歧化制备二甲基二氯硅烷的研究. 化学通报, 2003, (11), w111.
- [4] 时文翠, 陈卫东, 李爱民. 甲基氯硅烷中 M_2 、 M_1 、 M_3 、MH 的气相色谱定量分析. 有机硅材料, 2000, 14(3): 22~24.
- [5] 徐文媛. $AlCl_3$ 催化的 M_1 、 M_3 歧化反应的机理研究. 待发表.