

文章编号: 1005—0523(2006)05—0153—03

一甲和三甲歧化反应的研究—载体和反应工艺的选择

徐文媛

(华东交通大学 化学化工系, 江西 南昌 330013)

摘要:对一甲基三氯硅烷和三甲基氯硅烷歧化反应的载体和反应工艺进行了研究, 结果得出使用 NaAlCl_4 催化剂有较好的效果, 其中 ZSM-5 载体最好. 在鼓泡式反应工艺和蒸发式反应工艺中, 后者较好.

关 键 词: ZSM-5; 载体; 反应工艺; 歧化

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A

采用负载型的催化剂对一甲基三氯硅烷(简称一甲, M_1)和三甲基氯硅烷(简称三甲, M_3)的歧化制备二甲基二氯硅烷(简称二甲, M_2)反应进行研究.

根据文献[1], 三氯化铝具有较低的升华温度, 且易于溶于有机硅单体中, 而使用复盐催化剂(即将 NaAlCl_4 负载在各种载体上)即可避免三氯化铝的上述缺点. 文献[1]报道可用的载体有多孔人造刚玉、浮石、多孔粘土、岩盐和硅石. 为了找到反应活性更好的催化剂, 采用了与文献报道不同的载体, 如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、活性炭和 ZSM-5 分子筛等. 反应设备及试剂略. 催化剂的制备采用文献[1]中的方法.

1 反应工艺的研究

1) 鼓泡法反应工艺研究不同载体对歧化反应的影响

将三甲和一甲分别置于 308K 和 313K 的油浴中; 采用鼓泡法加入一甲和三甲, 并以三甲为先加入到反应器中与催化剂先作用, 6h 后, 在加入三甲的同时再通入一甲至反应管中反应; 采用氮气为载气, 载气流速为 10mL/min; 反应管温度为 473K.

所用试剂、原料等见文献[2]. 采用文献[2]所示反应装置, 考察了不同载体负载的复盐催化剂对一甲和三甲歧化反应的影响, 反应结果列在表 1 中.

表 1 NaAlCl_4 负载不同载体对二甲含量的影响(wt %)

实验	催化剂	二甲平均含量
1	$\text{NaAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	34.04
2	$\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$	61.13
3	$\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	97.57
4	$\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$	99.63

观察表 1 中的数据, 可知用载体活性炭、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 ZSM-5 分子筛做成的复盐型负载催化剂对一甲和三甲的歧化反应均有一定的催化效果. 使用 $\text{NaAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂能生成 33wt % 以上的二甲; 使用 $\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 催化剂能生成 60wt % 以上的二甲; 使用 $\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂能生成 92wt % 以上的二甲; 使用 $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$ 分子筛催化剂能生成 98wt % 以上的二甲. 其中 $\text{NaAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化效果最差, $\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 的催化效果一般, $\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$ 的催化效果较好.

2) 蒸发式反应工艺研究载体的影响

蒸发式反应工艺, 使用如图 1 所示的反应装置. 将三甲和一甲分别先后滴入预先升温至 473K 左右的蒸发器(四口烧瓶)中, 使原料滴加入蒸发器中即被瓶中的高温蒸发为气体, 并通过蒸发器上所连接装有催化剂的反应管, 与催化剂接触并反应.

据表 1 可知, 对一甲和三甲歧化反应效果较好的载体可用活性炭、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ZSM-5 分子筛, 故以

此三种载体制备复盐型催化剂,以蒸发式反应工艺对一甲和三甲的歧化进行研究.

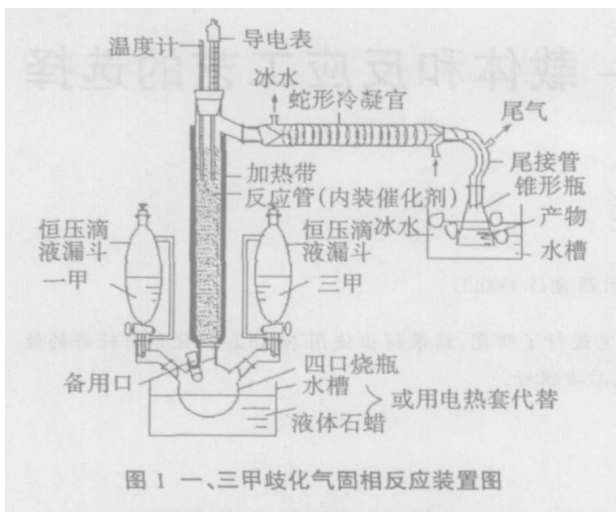


图 1 一、三甲歧化气固相反应装置图

(1) $\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 催化剂

A. 反应温度的影响

按照前述方法,以活性炭为载体,对催化剂进行制备.考察了不同温度下一甲和三甲歧化的反应结果,如下图所示:

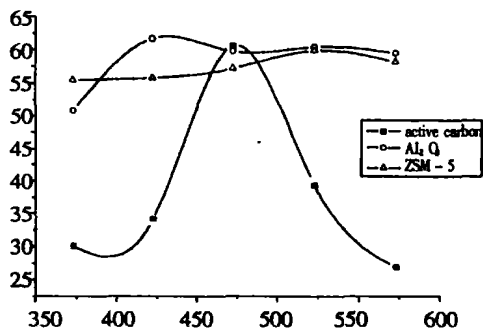


图 2 反应温度变化对催化效果的影响

由上图可知,反应温度的变化对 $\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 的催化效果有较大的影响.随着温度的升高,产物中二甲的含量有先增加后减少的趋势,并于 473 K 达到极大(60.55 wt %).

B. 空白实验

以活性炭为催化剂,于 473 K ($\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 催化剂的最佳反应温度),进行了空白实验.结果发现能得到含二甲 15.58 wt % 的产物,与 2.2.1.1 中的结果比较,二甲的产率明显不及 $\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 催化剂.说明在一甲和三甲的反应过程中起主要催化作用的应该是复盐 NaAlCl_4 ,也即证明复盐在 $\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 催化剂中是起主催化作用.

(2) $\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

由表 1 可知 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有更好的催化效果.制备

$\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,研究一甲和三甲的歧化反应,并考察了温度对产物中二甲含量的影响,如下所示:

由图 2 可知,反应在 373 K 就能得到含二甲 50.81 wt % 的产物;当温度升到 423 K 时,二甲含量达到极大(61.66 wt %);当温度继续升高,二甲的含量稍有下降,但幅度不大,可以粗略地认为二甲的含量变化很小.采用 $\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,反应在较宽的温度范围内(373 K ~ 573 K)均有较好的二甲得率.

与 $\text{NaAlCl}_4/\text{活性炭}$ 催化剂的效果比较, $\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的优势是比较明显的,不仅催化效果更胜一筹,而且二甲得率高的反应适用温度范围更宽,更有利于工艺的推广.

(3) $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$ 分子筛催化剂

制备 $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$ 分子筛催化剂对该歧化反应进行研究,并考察了产物中二甲含量随反应温度变化而变化的情况.

观察图 2 发现, $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$ 分子筛的催化效果较好,且比较稳定,随温度的变化,产物中二甲的含量变化较小.当温度为 373 K 时,二甲的含量达到 55.51 wt %;随着温度的升高,二甲的含量略有增加,但幅度不大,当温度为 523 K 时,二甲的含量达到极大(59.85 wt %);温度再升高,二甲的含量略有减少.与 $\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$ 催化剂在比较大的温度范围内都有较好的催化效果,但二甲的最大产率稍低于 $\text{NaAlCl}_4/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

2 结果和讨论

一甲和三甲的歧化反应是放热过程,即随着温度的升高,反应平衡将向逆反应的方向移动.比较表 1 和文献[2]中的数据,两者均采用相同的反应装置,不同的是前者是在 473 K 反应,后者是在 343 K 反应,前者的反应温度高,故推断平衡时产物中二甲的含量应该更低;前者采用的是复盐负载型催化剂,其中 AlCl_3 的用量为 14 g (催化剂制备后,发现有部分粉状物质,可能是多余的 AlCl_3 ,故 AlCl_3 的实际用量应该小于 14 g),后者直接采用 AlCl_3 (比较 14 g 时)为催化剂, AlCl_3 的用量是后者多于前者.然而,发现前者的催化效果明显优于后者,可能是因为载体将活性组分分散,增加了活性组分的表面积,从而增加了其与各反应物的接触机会,说明 NaAlCl_4

负载型催化剂有更好的催化效果。

较之活性炭, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 ZSM-5 载体制成的复盐型催化剂, 性能更稳定; 随着温度的升高, 这两种催化剂仍能保持较好的催化性能; 二甲的含量随温度的变化较小, 并尤以 ZSM-5 更显著。

使用鼓泡法加入反应物到反应管中与催化剂接触并反应, 这种方法利用反应原料一甲和三甲的低沸点, 它们在一定温度的油浴中有一定的饱和蒸汽压, 靠载气在通过盛有反应物的烧瓶时将反应物以气体形式带入至反应管中。但由于载气的流速不能过大, 故使用这种方法每分钟加入到反应管中的原料很有限, 再加上催化剂本身的吸附功能, 使得反应开始的很长一段时间内三甲和一甲都被催化剂吸附了, 一直要等到催化剂饱和吸附以后才有可能脱附, 产物也是如此。也即表明使用鼓泡法加入反应物的方法, 实际上延长了一甲、三甲与催化剂的接触时间, 使反应物与催化剂的作用更为充分。虽然这种方法能得到较好的二甲产率, 但反应耗时过长, 故对工业上推广应用不利, 应对工艺进行改进, 即设法缩短反应物料与催化剂的接触时间。

蒸发式反应工艺中, 由于三甲和一甲不断滴入

蒸发器中, 故蒸发器中的蒸汽压也始终比反应管中的要高, 故迫使原料不断地通过反应管与催化剂作用。生成的产物及未反应完的物料经冷凝管冷却后由锥形瓶收集, 并经 102G 型色谱分析。这种反应工艺能大大缩短原料与催化剂的接触时间, 同时也大大缩短了反应所需的时间。

3 结论

- 对 M_1 和 M_3 歧化反应载体和反应工艺的选择进行研究, 得出结论如下:
- (1) NaAlCl_4 负载型催化剂较之 AlCl_3 有更好的催化效果;
 - (2) 活性炭, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 ZSM-5 载体中, 以后两者为佳;
 - (3) 较之鼓泡式和蒸发式反应工艺, 后者明显优于前者。

参考文献:

[1] Ben A. Bluestein, Schenectady N. Y. Redistribution of organosilanes[P]. US 2,717,257.1995-09-06

[2] 徐文媛, 李凤仪, 洪三国. 常压、70℃下歧化制备二甲基二氯硅烷的研究[J]. 化学通报. 2003, (11):111.

Study on the Redistribution of M_1 and M_3
— Contrast of Catalyst Carriers and Reacting Arts

XU Wen-yuan

(East China Jiaotong University, Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang 330013, China)

Abstract: The catalyst carriers and reacting arts of redistribution between chlorotrimethylsilane and trichloromethylsilane are studied in this paper. The results showed that the type of NaAlCl_4 catalyst was better than that of AlCl_3 . And the best catalyst carrier was ZSM-5. And the vaporizing art was the better.

Key words: ZSM-5; catalyst carrier; reacting art; redistribution