

文章编号: 1005-8893 (2001) 02-0017-03

二环己基二甲氧基硅烷的合成^{*}

张卫红, 宋国强, 张 灏

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用 Pd/C 作催化剂, 由二苯基二甲氧基硅烷经加氢制得二环己基二甲氧基硅烷。加氢反应的适宜条件为: 温度 (110 ~ 125) °C, 氢气压力为 (4.0 ~ 5.5) MPa, 催化剂/原料 (g/kg) 为 200 ~ 300, 溶剂/原料 (g/g) 为 0.9。二苯基二甲氧基硅烷的转化率大于 99%, 二环己基二甲氧基硅烷产率最高可达到 92.1%, 纯度大于 95%。

关键词: 二苯基二甲氧基硅烷; 二环己基二甲氧基硅烷; 氢化反应; 催化剂

中图分类号: TQ 264.1

文献标识码: A

二苯基二甲氧基硅烷 (简称 OF (I)) 是聚丙烯生产中用于调节等规度的高效助催化剂, 目前该化合物国内已有生产。但由于其结构中带有苯环, 限制了其用途, 在国外该催化剂已经被结构中带有饱和烷基、环烷基的新一代二甲氧基硅烷类催化剂所代替^[1~3]。与 OF (I) 相比, 新一代 OF 催化剂活性更高, 操作弹性更大, 等规度更高, 树脂的加工性更好, 但国内尚无生产厂家, 全部靠进口解决。新一代 OF 催化剂二环己基二甲氧基硅烷 (简称 OF (II)) 的合成及应用方面的文献国内尚未见到报道。本课题旨在研究 OF (I) 经催化加氢反应制备 OF (II) 的合成方法及适宜的工艺条件。

1 实 验

1.1 仪器与药品

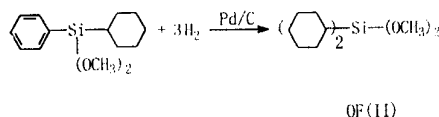
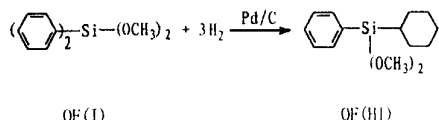
二苯基二甲氧基硅烷为自制 (纯度 ≥ 95%); 氯化钼、甲醛、正己烷、氢氧化钠和盐酸等均为分析纯试剂; 氢气为工业级; 活性炭, 比表面积 (700 ~ 800) m²/g, 粒径 (0.1 ~ 0.8) mm。

测试采用 HP5890 II 气相色谱仪和 Finnigan MAT GCQ 质谱仪。色谱条件: OV-1 担体,

50 m × 0.25 mm (i. d) 弹性石英毛细管柱, 载气 N₂, 程序升温, FID 检测器。

1.2 反应原理

OF (II) 的合成分为两步:



1.3 实验步骤

1.3.1 Pd/C 催化剂的制备

首先对活性炭进行预处理, 即将活性炭磨成粉末, 加入一定量的浓盐酸及水, 在蒸汽浴上搅拌加热 (2 ~ 3) h, 冷却过滤, 用蒸馏水洗涤至中性, 放入烘箱中于 110 °C 烘干。然后浸渍氯化钼, 先称取一定量烘干的活性炭, 放在 250 mL 烧杯中, 加入适量蒸馏水, 在水蒸汽浴上搅拌加热到 80 °C。称取定量的氯化钼, 加入适量浓盐酸及蒸馏水, 加热溶解制成溶液后到入上述装有活性炭的烧杯中,

* 收稿日期: 2001-03-14

基金项目: 江苏石油化工学院院基金资助项目

作者简介: 张卫红 (1972-), 女, 重庆江津人, 讲师, 主要从事精细化工中间体的合成研究。

搅拌半小时后, 滴加 30% NaOH 溶液中和呈弱碱性, 继续搅拌数分钟。然后慢慢滴加甲醛溶液, 注意使溶液始终呈碱性, 待溶液 pH 值不再变化时, 停止滴加, 继续加热搅拌 (2~3) h。冷却后, 过滤, 晾干, 放入真空烘箱中干燥, 取出密封保存。制得的 Pd/C 催化剂经测定 Pd 的含量为 4.2%。

1.3.2 催化加氢

将原料 OF(I)、Pd/C 催化剂和溶剂正己烷按预定配比放入 100 mL 高压釜中, 密封。先用氢气置换釜中空气三次, 再将氢气压力调节到 (2.0~3.0) MPa 之间。开动搅拌, 搅拌速度 1 800 r/min, 加热。待温度升至预定温度后, 再将釜中压力提高到预定的压力范围, 开始计时。

达到一定时间后, 停止反应。泄压, 将反应物冷却到室温, 再过滤回收催化剂, 经常压蒸馏蒸出溶剂后, 取样用 GC 分析及用 GC-MS 进行结构定性。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对加氢反应的影响

为了考察加氢反应的产物分布情况, 对加氢反应随时间的变化进行了研究。原料经气相色谱分析其组成如表 1 所示。加氢反应的条件为: Pd/C 催化剂/原料为 200 g/kg, 溶剂/原料为 0.9 g/g, 反应温度为 115 °C, 氢气压力为 (4.0~5.0) MPa。在反应过程中, 于不同时间取样分析, 获得的结果如表 2 所示。

表 1 原料组成 (mol 组成)

苯基三甲氧基硅烷, %	联苯, %	氯代联苯, %	OF(I), %
1.07	2.19	0.51	96.23

表 2 反应时间的影响 (mol 组成)

反应时间, h	环己烷, %	环己基三甲氧基硅烷, %	联环己烷, %	OF(I), %	OF(HI), %	OF(III), %
1.0	2.49	3.42	2.60	46.28	44.15	1.06
2.0	5.78	4.22	2.85	15.44	68.43	3.28
3.5	5.40	4.68	2.60	9.76	53.38	24.18
5.0	5.06	4.73	2.80	1.62	32.88	52.91
6.0	4.98	4.73	2.60	0.01	28.64	59.02

说明: 表 1 与表 2 均不包括溶剂。

由上表可见: (1) 反应时间达到 5 h 后, OF(I) 已接近完全转化, 之后产物分布变化不明显。因此, 以下实验均采用 5 h 作为反应时间。(2) 在加氢反应过程中, 除了 OF(I) 中的苯环被加氢外, 原料中其它带有苯环的成份 (如苯基三甲氧基硅烷、

联苯及氯代联苯等) 也被加氢。氯代联苯还会氢解脱氯产生 HCl, 少量 OF(I) 氢解脱苯基官能团的反应也会发生。因此联苯与氯代联苯数量之和与联环己烷的量相当。而环己基三甲氧基硅烷的生成量之所以大于苯基三甲氧基硅烷的量, 是因为在采用的色谱分析条件下它与 OF(I) 脱除苯环生成的硅烷等难以分离之故。(3) OF(I) 第一步加氢的速度要比第二步快, 以至于 OF(HI) 的含量出现峰值。

2.2 反应温度的影响

在以下各次实验中, 除温度外, 其它因素控制不变, 各次实验结果见表 3。

表 3 温度的影响

项目	温度/°C				
	105	110	115	120	125
OF(I) 转化率, %	62.1	99.2	99.8	100.0	100.0
OF(HI) 产率, %	60.0	56.5	40.6	19.0	0
OF(III) 产率, %	2.1	37.0	53.9	78.0	91.0

从表中可以看出, 当温度低于 105 °C 时, 反应进行地很慢, 绝大部分产物是 OF(HI)。当温度达到 110 °C 时, OF(I) 已接近于完全转化, 且 OF(HI) 继续加氢生成 OF(III), 而且在一定温度范围内, OF(HI) 和 OF(III) 可以共存。温度达到 125 °C 时, OF(HI) 全部转化为 OF(III)。超过 130 °C 时, 反应过于剧烈, 副反应大大增加, 催化剂还易失活烧焦。因此, 加氢反应的温度易控制在 (110~125) °C 之间。除特殊说明外, 以下实验均控制在 115 °C。

2.3 氢气压力的影响

在其它条件不变的情况下, 将加氢反应的压力控制在不同的范围内, 实验结果见表 4。

表 4 氢气压力的影响

压力/MPa	OF(I) 转化率, %	OF(HI) 产率, %	OF(III) 产率, %
3.0~4.0	99.5	76.9	15.2
4.0~5.0	99.8	40.6	53.9
5.0~5.5	100.0	0.1	90.9

从表中数据可以看出, 当氢压达到 3.0 MPa 时, OF(I) 基本上能完全转化。在 (3.0~4.0) MPa 的压力下, 主要产物为 OF(HI)。随着压力的升高, 液相中溶解的氢气量增多, 加氢的反应速率加快, OF(III) 的产率提高。但压力越高, 对设备的要求也越高, 而且在 (5.0~5.5) MPa 的压力下反应 5 h, 反应产物已能达到要求, 因此更高压力下的实验情况没有作研究。将 OF(I) 完全转化的

产物进行减压蒸馏, 可以得到纯度在 95% 以上的 OF (II)。

2.4 催化剂用量对反应的影响

压力选择 (4.0 ~ 5.0) MPa, 其它条件同上, 考察了催化剂不同用量对反应的影响, 并将结果列于表 5。

表 5 催化剂用量的影响

催化剂/原料 , g/kg	OF (I) 转化率 , %	OF (HI) 产率 , %	OF (II) 产率 , %
100	63.8	59.1	2.9
200	99.8	40.6	53.9
300	99.6	0.5	91.7

催化剂量较少时, OF (I) 转化率低, 只有少量的 OF (II) 生成。催化剂量增加至 200 g/kg 时, OF (I) 接近于完全转化。当催化剂/原料增至 300 g/kg 时, 反应进行地很快, 只需 4 h 即可完成。因此催化剂量宜控制在 (200 ~ 300) g/kg。

2.5 溶剂用量的影响

在无溶剂的情况下, 催化剂在 OF (I) 中的分散性不好, 反应几乎无法进行。本实验采用正己烷为溶剂, 在其他条件不变的情况下, 考察了该因素的影响。结果见表 6。

表 6 溶剂用量的影响

溶剂/原料 , g/g	OF (I) 转化率 , %	OF (HI) 产率 , %	OF (II) 产率 , %
0.6	90.1	68.4	16.9
0.9	99.8	40.6	53.9
1.2	99.8	29.7	59.2

实验结果显示, 溶剂用量对反应有一定的影响。对于每加入单位重量的 OF (I), 溶剂的加入量为 0.6 时, OF (I) 不能完全转化。当加入量增至 0.9 时, OF (I) 接近于完全转化。大于 0.9 后, 再增加溶剂的加入量, OF (II) 收率增幅不大, 相反设备的利用率降低, 增加了后续分离的能耗。因此, 溶剂的用量宜控制在 0.9 左右。

3 结 论

综上所述, 采用含量为 4.2% 的 Pd/C 催化剂, 可以制得新一代用于丙烯聚合生产的助催化剂—OF (II)。适宜的加氢反应条件为: 温度 (110 ~ 125) °C, 氢压 (4.0 ~ 5.5) MPa, 催化剂/原料 (200 ~ 300) g/kg, 溶剂/原料 0.9 g/g。在上述条件范围内, 选择温度 125 °C, 氢压 (5.0 ~ 5.5) MPa, 催化剂用量 300 g/kg 原料, 溶剂用量 0.9 g/g 原料, 反应 4 h, OF (I) 转化率 100%, OF (II) 收率 92.1%, 产物经减压蒸馏后, 纯度大于 95%。

参考文献:

[1] 何胜刚, 郝明文. 二苯基二甲氧基硅烷的合成及应用 [J]. 化学工程师, 1995, 3: 30—31.
[2] 张荣泉, 李乐庆, 毛玉金, 等. 甲基环己基二甲氧基硅烷的合成 [J]. 陕西化工, 1998, 27: 16—17.
[3] Berte R, Gementi F, Sogli L, et al. A Process of Producing a Silanic or Siloxanic Compound Containing at Least One Cycloalkyl Ring [J]. Eur. EP289058. 1988. 11—02

Synthesis of Dicyclohexyldimethoxysilane

ZHANG Wei—hong, SONG Guo—qiang, ZHANG Hao

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstracts: Using activated carbon submersed 4% palladium as catalyst, diphenyldimethoxysilane was hydrogenated to give dicyclohexyldimethoxysilane. Optimum conditions were discovered: temperature 110—124 °C; pressure 4.0—5.0 MPa; the ratio of catalyst to raw material 200—300 (gram/kilogram); the amount of solvent 0.9. The conversion of diphenyldimethoxysilane, the yield and the purity of dicyclodimethoxysilane is about 99%, 91%, 95% respectively.

Key words: diphenyldimethoxysilane; dicyclohexyldimethoxysilane; hydrogenation; catalyst