

# 有机硅单体合成催化剂研究进展

张寅旭 曹亮 瞿龙学 朱恩华 徐颖 (合盛硅业股份有限公司, 浙江 嘉兴 314201)

**摘要:** 在工业制造中, 有机硅单体应用较广, 其基本原料为二甲基二氯硅烷 (M2)。这类材料可耐高温, 不易腐蚀, 在各类产品研发中几乎都有所应用。然而在有机硅单体合成过程中, 催化剂起着重要作用, 催化剂种类不同进行的催化反应也各不相同。本文就主要对有机硅单体合成催化剂研究开展讨论。

**关键词:** 有机硅; 单体合成; 催化剂研究

## 0 引言

有机硅不仅在民用领域应用广泛, 在军用航天领域, 医疗领域等也是重要的原材料。有机硅单体合成反应较多, 一般是有甲基硅烷单体通过催化剂反应得来, 甲基硅烷的合成是硅粉和气态的氯甲烷通过催化合成, 简称为 Rochow 反应, 由于反应中会产生大量杂质, 所以催化剂在反应中十分重要, 不仅能让单体硅合成速度加快, 也能提高产量。在 Rochow 反应中, 通常要添加三类催化剂, 即主催化剂, 复合催化剂和助催化剂。

### 1 主催化剂

#### 1.1 多元铜粉催化剂

早期由于技术有限, 使用铜粉作为催化剂, 而制备铜粉则依靠电解得来, 催化效果一般, 制备金属铜粉可以通过电解, 雾化, 和物理破碎等方法实现, 在早期铜粉制催化剂并没有显著效果。目前铜粉获取方式众多, 常用是将铜粉通过氧化制备得到多元铜粉, 在实验中取得了较好的效果。在 1962 年, 三元铜基催化剂的诞生提升了硅产量, 这类催化剂具备较强的稳定性, 在反应中催化性能较好, 目前一些有机硅公司仍在采用。另外, 有企业通过湿化学法合成了二元铜基催化剂, 但是在实际应用中效果不佳, 催化剂结构不够稳定<sup>[1]</sup>。

#### 1.2 氯化亚铜催化剂

氯化亚铜催化剂在工业中用途广泛, 反应速度较快。我国在早期的工业生产上这类催化剂应用较多。但是这类催化剂自身性质不稳定, 容易受到外界环境影响, 例如在潮湿的环境中储存容易影响催化剂性能, 在反应时会降低产量, 加大企业投入成本。在加热情况下, 容易形成部分合金触体, 杂质较多。目前研究方向主要是生产工艺、反应类型等方面入手, 将氯化亚铜通过特殊制备成薄片状后, 在 Rochow 反应中反应速度加快, 可形成大量的 M2。<sup>[2]</sup> 这种方法虽然催化效果较好, 但是在工业生产中应用较少, 原因在于催化剂成产复杂, 且生产成本较高。

#### 1.3 三元铜催化剂

近年来, 部分厂家用三元铜催化剂较广, 这类催化剂活性较高, 能在短时间内发生反应。三元铜催化剂在反应中会产生氧化亚铜, 铜等成分, 制备过程简单。与其他催化剂相比, 这类催化剂反应速度较快, 可长时间使用, 便于工业储存, 在工业生产中发挥着重要作用。

通过实验表明, 在 Rochow 反应中氧化物对反应速度并没有明显影响, 若只用铜作为催化剂也能达到较好的效果。<sup>[3]</sup> 三元铜催化剂也存在一些缺点, 在铜粉发生氧化后, 能够得到部分三元铜, 所以在反应过程中要严格把控氧化程度, 保障催化剂效率。

#### 1.4 氧化铜微球与氧化亚铜催化剂

经过长期研究发现, 目前氧化铜微球逐渐替代氧化铜微粒成为未来工业生产的主流, 因为其催化活性较强, 且自身的多孔结构能够在反应中增加接触面积, 从而提升转化率。氧化亚铜原料价格性价比较高, 且市面储量较高, 是高储量的金属氧化物, 氧化亚铜具备和贵金属催化剂同样的催化性能, 其光电性质与其他氧化物相比也更占优势, 在工业大规模生产中占据优势。通过对比不同形状的氧化亚铜微粒, 发现星型和球形的微粒催化效果较好。

## 2 助催化剂

### 2.1 锌——助催化剂

Rochow 反应中, 助催化剂选择性较多, 但是锌相比其他助催化剂效果较好, 工业用途较多。锌能在反应中提高 M2 产量, 且硅粉转化率也强于其他助催化剂, 且锌还能延长硅——铜触体的反应时间, 提高反应效率。有关数据表明, 用锌作为助催化剂可提高 Rochow 反应速率, 锌能有效出去杂质对反应的影响, 同时还能提升催化性能<sup>[4]</sup>。Rochow 反应中硅的浓度和扩散速度一直是研究重点, 加入锌能够加快反应速度, 从而使 M2 产量明显提高。另外, 加入锌后, 硅铜触体活性变强, 反应周期缩短。

### 2.2 锡——助催化剂

除了锌以外, 锡也是助催化剂中效果较好的一种, 加入少量锡后能增加催化剂活性。当锡介入反应时, 与硅化铜接触反应能将其结构破坏, 达到增加活性的目标。根据有关数据表明, 加入锡后能有效控制产物中各元素的含量, 但加入过量的锡会破坏反应, 一般锡元素的含量控制在 0.02% 左右效果最佳, 当锡元素含量最佳时, 不仅能提高反应速度, 同时也能提升硅的转化率。锡与锌有部分相似, 不仅金属本身可参与反应, 同时这些金属的氧化物也可进行反应, 例如氧化锌, 氯化锡等等。

### 2.3 铝——助催化剂

Rochow 反应中硅粉是不可或缺的原料, 在工业硅粉

中通常含有少量铝杂质,所以铝在早期就被用作助催化剂参与反应中,但是其催化规律一直处于研究阶段。铝和锡一样,不仅金属本身能直接参与反应,对应的氧化物也同样在反应中有较好的催化作用。有学者认为将铝粉加入能加速反应速率,因为铝粉能快速出去表面氧化层,让反应中的活性分子快速反应。<sup>[5]</sup>加入适量催化剂后,产生的杂质金属能有效去除。加入少量的锌和铝在三元铜基催化剂中,可以明显提高催化活性,还能延长铝的反应时间,与其他接触物发生反应后可将有害杂质金属反应形成其他相对容易处理的盐类。还有学者表明,铝能加速催化剂的扩散,让其活性更高,铝进入催化剂后通过反应过程可以得知比铝粉的催化效果更好,并且能够有效减轻副反应对整个反应过程的影响。<sup>[6]</sup>

#### 2.4 磷——助催化剂

磷是常见的助催化剂之一,能够有效提升M2的产出效率,加入磷元素能提升铜的反应速度,形成硅化铜。助催化剂对主催化剂也有一定辅助作用,有研究发现,当锌元素含量较低时,加入少量磷元素能中和一定锌催化剂产生的负面效应,从而提高锌的活性<sup>[7]</sup>。磷作为助催化剂早在90年代就开始使用,磷元素和磷的金属氧化物等都能作为助催化剂,虽然加入磷元素后能提高M2的产量,但是硅的转化率也会受到一定限制,实验表明,在加入0.5%的磷时催化反应效果较好,不仅能保证反应活性,也能保证催化选择性。

#### 2.5 氧化铈——氧化铜复合催化剂

近年来通过大量实验发现,复合氧化物在反应中的表现较好,许多稀有元素氧化物能够加速反应过程。氧化铈与多种催化元素都有下注作用,能够间接促进催化效率,提高氧化物的催化性能。通过催化反应表明铈——氧化铜具备卓越的性能,强于硅粉的转化效率。在加入氧化铈后,M1的含量明显下降,在反应中M1的含量显著增加,所以氧化剂在工业生产中性价比较高。

#### 2.6 其他元素

工业生产中,有时其他元素也能做助催化剂,例如碱金属元素与镧元素也能一定程度上促进反应,元素占比不同对反应的催化速度也不同。氯化钾与氯化锌共同形成的复合助催化剂能提高M2的产能。当钠和钾的氧化物共同为助氧化剂时,能提高硅粉的转化效率。

### 3 复合催化剂

#### 3.1 铜——氧化锌

有学者利用有机硅单体合成时形成的废触体制备复合氧化物,通过硬模板法形成了铜——氧化锌的复合物,在Rochow反应中进行实验,探究这类催化剂的实际效果。合成铜氧化锌方式有很多,通过柠檬酸盐法合成后,在二氧化碳的作用下可形成甲醇,在反应中活性较强,证明氧化铜与氧化锌发生反应后能增强反应速度提升活性。

#### 3.2 氧化铈——氧化铜复合催化剂

近年来,复合催化剂成为了人们广泛讨论的热点,

人们开始追求复合催化剂的性能。稀有元素氧化物有许多独特性能,且作为催化剂能有效加快反应速度。氧化铈作为复合催化剂的一种,与其他催化剂一样,都能够提升氧化物的催化性能。

有学者将硝酸铈与硝酸铜利用水热法让二者进行反应最终形成氧化铈——氧化铜,这一复合型催化剂在实践中证明能明显提升反应速度,使用水热法制备形成多种复合型催化剂。

通过大量实验表明,这一复合型催化剂能提高硅粉的转化效率,在反应中这种催化剂能与氧化物形成协同效应。另外假如氧化铈时,Rochow反应中M1的含量会逐渐下降,在工业生产中,M1与M2的含量十分重要,二者比值越小意味着企业成本越少,所以氧化铈作为复合催化剂在实际生产中效果较好。

### 4 发展与展望

Rochow反应过程复杂,含有大量的副反应,所以催化剂的选择及其重要。选择催化剂不仅要考虑反应速率和硅的转化率,同时也要考虑一些其他因素,例如反应产物组分比例等。主催化剂可以加快反应速度,降低裂解反应提高M2的催化效率。助催化剂在反应中能提升主催化剂活性,但是需要控制助催化剂含量,含量过多容易影响反应速度。随着工业的不断发展,催化剂技术一直在不断更新换代,对催化剂的性能需求越来越高,市面上符合催化剂较多,因为其性能稳定,催化效率较好,许多大型企业都选择复合催化剂,不仅能节约企业成本,还能提高生产效率。

### 5 结束语

我国对有机硅单体合成研究较多,目前主要方向为提高硅粉转化率和硅烷产率等等,关键在于催化剂的选择使用。我国有机硅合成与发达国家相比仍存在一定差距,需要进一步研究提高转化率,降低企业制造成本,提高生产效率。

#### 参考文献:

- [1] 刘龙飞,徐梦豪,郭勤,等.合成有机硅单体催化剂研究进展[J].化工时刊,2020,34(02):25-28.
- [2] 史琦.基于有机硅单体合成用新型助剂的合成及性能研究[D].北京有色金属研究总院,2020.
- [3] 倪华方,刘永辉,张立军.一种有机硅单体合成方法及其生产装置:CN109836449A[P].2019.
- [4] 马国平,薛邵武,刘晓峰,等.用于有机硅单体合成的高活性氯化亚铜催化剂的制备方法:CN109908924A[P].2019.
- [5] 孙煜辉.有机硅单体合成反应催化机理研究取得新进展[J].分析测试学报,2018,37(06):688.
- [6] 慕国涛.略论有机硅单体合成用的铜催化剂及其制备[J].化工管理,2016(24):102.
- [7] 方红承,有机硅单体合成高效催化剂及其工程化应用技术[Z].合盛硅业股份有限公司,2014-11-28.