

文章编号: 1003-7837(2004)02-0124-04

氯硅烷醇解中氯化氢的去除方法

卜向明¹, 钟宏¹, 戴子林², 吴长永²

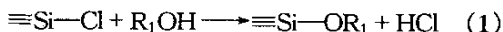
(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院, 广东广州 510651)

摘要: 氯硅烷醇解反应中生成的氯化氢对产物烷氧基硅烷有很大影响, 必须将其去除. 其去除方法可分为物理脱除法、化学脱除法和综合法, 并简要介绍了各法的去除原理及具体操作.

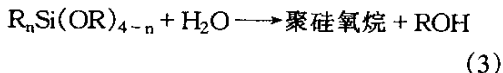
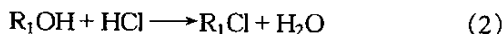
关键词: 氯硅烷; 醇解; 烷氧基硅烷; 氯化氢; 除杂

中图分类号: TQ124.42 **文献标识码:** A

近年来, 随着有机硅工业的迅速发展和应用领域的不断拓展^[1~4], 人们对有机硅的研究也步入了一个新的发展阶段. 早期有机硅主要用于军工产品, 现在已经成为人们发展生产和改善生活环境的不可缺少的化工材料, 其需求量也在成倍的增长^[5]. 在有机烷氧基硅烷的中间体中含有两个化学性质截然不同的基团, 这两个基团可以分别和有机物、无机物紧密结合, 成为有机物与无机物之间的“桥梁”, 因而被广泛用作无机填料表面改性剂、涂料改性剂以及多种树脂改性剂等^[6]. 有机氯硅烷的醇解反应是制备有机烷氧基硅烷类偶联剂的主要方法^[7]之一, 其主反应通式如下:



有机氯硅烷在醇解反应过程中, 除发生主反应(1)外, 还发生以下副反应:



有机氯硅烷的醇解反应是一个可逆过程. 在反应过程中, 加入过量的醇, 有利于有机烷氧基硅烷的生成; 及时除去反应生成的氯化氢气体, 也有利于主反应的进行, 减少副反应的发生. 氯化氢气体在有机烷氧基硅烷中的溶解度极大^[8], 当烷氧基硅烷作为交联剂或偶联剂使用时, 氯化氢对其水解缩合反应

极其不利, 大大影响了烷氧基硅烷的使用效果. 因此, 除去有机氯硅烷醇解反应中生成的氯化氢是非常必要的. 一般而言, 为保证硅烷偶联剂良好的使用效果, 氯化氢在烷氧基硅烷中的百分含量应达到 10^{-6} 数量级.

1 氯化氢去除方法的分类及其研究进展

根据去除氯化氢原理的不同, 去除氯硅烷醇解过程中副生的氯化氢的方法, 可分为物理脱除法、化学脱除法和综合法三类.

1.1 物理脱除法

物理脱除法是指采用合理的物理方法和手段, 使氯硅烷醇解中副生的氯化氢气体在反应过程中自然逸出反应体系的方法. 此方法又分为合理工艺装置法和有机溶剂法.

1.1.1 合理工艺装置法

采用合理的工艺和装置, 使氯硅烷醇解反应中生成的氯化氢气体来不及参与副反应或无法大量的溶解在有机烷氧基硅烷溶液中便逸出反应体系, 从而达到去除氯化氢气体的目的.

工业生产中, 实施有机氯硅烷的醇解反应, 早期多用釜式间歇法, 现阶段多用连续塔(包括单塔法和

收稿日期: 2004-04-12

作者简介: 卜向明(1975-), 男, 湖南益阳人, 硕士.

双塔法)反应法.使用单塔法^[9]醇解工艺时,从反应塔下部泵入的甲醇或乙醇受热后气化上升,而从塔顶定量泵入的有机氯硅烷,在填料表面与上升的ROH蒸气逆向接触反应,副生的氯化氢气体逃离塔顶,经冷凝器回收的可凝物返回塔顶,而不凝物HCl气体则进入吸收系统.与此同时,生成的挥发性较低的有机烷氧基硅烷则往塔底流动,并被上升的ROH蒸气所汽提,脱除氯化氢气体.塔底再沸器保持产物在沸点以上,最后可得到几乎中性、不含醇的有机烷氧基硅烷.同时,也有人^[10]提出,将ROH与有机氯硅烷分别从塔顶连续泵入塔中,在填料表面进行醇解,副生的氯化氢气体通过塔顶逸出,有机烷氧基硅烷则泵入塔釜中,达到一定液面后自动流入加热釜中,进一步脱除HCl气体.此法亦可获得高质量的有机烷氧基硅烷.

用双塔法^[11]进行有机氯硅烷醇解反应时,其操作原理和方法与单塔法基本一致.但其生产效率更高,去除氯化氢气体的效果更好,尤其适用于大规模生产.其具体操作过程如下:从反应塔上部连续泵入有机氯硅烷,同时从汽提塔下部连续泵入ROH,在汽提塔内ROH受热汽化,经塔顶进入反应塔下部与有机氯硅烷在反应塔内在填料表面进行醇解反应,副生的HCl从反应塔顶部经冷凝器逸出,釜底得到含有少量HCl气体、少量未反应完全的有机氯硅烷和有机烷氧基硅烷的混合液.将其釜液送入汽提塔上部,在汽提塔填料中继续反应,并进一步脱出有机烷氧基硅烷中的HCl气体.从而得到HCl气体基本除尽的有机烷氧基硅烷.

还有人^[12]提出:使ROH在有机氯硅烷液膜上接触反应,并使液膜保持一定温度,以保证HCl气体顺利逃离反应体系,减少副反应的产生,从而制备出HCl含量极低的有机烷氧基硅烷.试验结果表明,用此方法去除氯化氢气体时,降膜式反应器能获得最佳效果.

使用连续塔式反应器进行有机氯硅烷醇解反应,可大大强化汽提效果,加速HCl气体解吸并离开反应体系,甚至无需使用中和剂,即可以得到中性、不含醇的有机烷氧基硅烷,因此,此法可以很好的应用于有机氯硅烷的醇解工艺中.

1.1.2 有机溶剂法

选择氯硅烷、醇以及醇解反应的产物有机烷氧基硅烷均易于溶解而氯化氢气体基本不溶解的有机溶剂,使醇解反应在该有机溶剂中进行,这样反应中生成的氯化氢气体在沸腾溶剂的汽提作用下容易逸

出反应体系,减少与有机烷氧基的接触.反应完毕,蒸发出溶液中易挥发的有机溶剂,即可获得高质量的有机烷氧基硅烷.

实验室中通常使用石油醚作为有机溶剂去除氯化氢气体.方法如下:在配有冷凝器的反应瓶中加入一定量的石油醚,加热使其回流,同时等速滴加有机氯硅烷及无水醇液,滴加完毕后继续保持石油醚回流,直到氯化氢基本除尽为止,这样可以得到纯度高、收率高的有机烷氧基硅烷.有人^[13]用此法将3-氯丙基三氯硅烷醇解获取3-氯丙基三甲氧基硅烷,收率可高达95%以上,氯化氢气体在产品中的含量也达到了硅烷偶联剂的使用要求.

中国科学院化学研究所^[14]曾用该法合成三甲氧基硅烷.具体操作为:在带有搅拌装置的混合反应瓶中同时缓慢滴加MeOH和HSiCl₃,副生的氯化氢气体从与反应瓶相连的填料塔顶部的冷凝器排出,同时在填料塔底部回流瓶中加入一定量的石油醚,加热使其保持回流,当混合反应瓶中的反应物及产物的液位超过一定高度后,可自行流入填料塔上部,在填料表面进一步反应并脱出氯化氢,得到的HSi(OMe)₃流入回流瓶中,蒸馏出溶剂即可得到产品,氯化氢的去除效果十分好,且产率也较高.

也曾有人^[15]用苯作溶剂,同时采用三乙胺作为氯化氢气体的吸收剂,取得了满意的效果.这样既防止了氯化氢气体的逸出,又避免了氯化氢与醇的取代反应,减少了缩合副产物的生成,使合成反应的收率也得到了极大提高.

1.2 化学脱除法

化学脱除法是指氯硅烷醇解反应过程中副生的氯化氢气体与加入的定量化学试剂发生化学反应,生成易于从反应液中分离出来的化学物质,从而将氯化氢气体去除的方法.在化工生产和实验中,易与氯化氢反应的化学试剂品种繁多,涉及范围非常广泛,其中最为典型的是各类碱及盐.而在氯硅烷醇解反应中,由于有机氯硅烷及其产物有机烷氧基硅烷均为易发生水解缩合的物质,因而与HCl发生反应生成水的绝大多数无机碱和盐均不能在此用作氯化氢的中和试剂.

根据醇解反应及反应产物的性质,将化学脱除法分为有机试剂中和法、氨气中和法及其它物质中和法.

1.2.1 有机试剂中和法

由于氯硅烷醇解反应过程中不能有水的存在,因此在选择中和试剂时,一般都采用有机试剂.在工

业生产和实验中较常用于中和氯化氢的有机试剂有: PhNMe_2 , NR_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, HC(OR)_3 等,其中R为Me,Et等。

在有机氯硅烷醇解过程中除氯化氢气体时,加入按比例配好的醇与氯化氢中和剂的混合液,当加入量快接近理论值时,应减慢滴加速度,边加边测溶液的pH,当pH接近7时,即停止滴加。不可滴加过量,否则会增加产物的分离难度。用有机胺类作为去除氯化氢的中和剂时,由于部分有机胺与氯化氢反应生成相应的有机胺盐酸盐沉淀,而此沉淀较容易溶解于相应的无水醇溶液中,因此反应液中最好不要有过量的醇及此类有机胺。将有机胺盐酸盐分离后,可通过碱液清洗去除氯化氢,重新作为氯化氢气体的吸收剂使用。有报道^[16]称,N,N-二甲基苯胺作为一种性能良好的脱盐酸剂应用于有机反应中,可与氯化氢反应生成沉淀,分离出来的沉淀经碱液清洗、回收,收率可高达95%以上。

1.2.2 氨气中和法

由于氨气易与氯化氢反应生成不溶于反应液的氯化铵沉淀,因此在醇解反应中通入氨气,可将氯化氢气体去除。

具体操作如下:在一带有搅拌装置与冷凝器的四口瓶中加入一定量的氯硅烷,在搅拌状态下滴加定量的无水醇,同时缓慢通入氨气,滴加完毕,继续通入少量氨气,直到溶液呈中性或弱碱性,然后稍许升温,蒸发出溶液中略微过量的氨气,将沉淀过滤,即可得到合格的烷氧基硅烷产品。

与有机试剂中和法相比,氨气中和法具有一定的优点。氨气与氯化氢反应生成的氯化铵不溶解于反应液,而有机胺盐酸盐易溶于水乙醇,使溶液过滤后还呈浑浊态;氨气在烷氧基硅烷产品中的溶解度较氯化氢气体小,容易从反应液中分离出来,因此氨气是一种很好的氯化氢中和剂。

1.2.3 其它物质中和法

其它较常用的去除氯硅烷醇解反应中氯化氢气体的中和试剂还有醇钠、金属钠、镁等。

1.3 综合法

综合法是指将物理方法和化学方法相结合,既采用合理的工业设备和有效的溶剂,又采用一定量的化学试剂,将氯硅烷醇解反应中氯化氢气体去除的方法。综合法可分为 N_2 驱赶法、抽真空法和树脂吸附法。

1.3.1 N_2 驱赶法

N_2 驱赶法是在氯硅烷醇解反应中通入干燥

N_2 ,使副生的氯化氢气体在 N_2 的驱赶下随 N_2 一起逸出反应体系的方法。此法一般无法将烷氧基硅烷中的氯化氢气体去除干净,须再用一定的化学试剂中和反应液中溶解的氯化氢,才能达到去除HCl的目的。

1.3.2 抽真空法

抽真空法的基本原理与 N_2 驱赶法一致,是在真空状态下进行醇解反应,使生成的氯化氢在真空的作用下,逸出反应体系,此法也需配合化学试剂,才能达到最佳效果。

有人^[17]曾将 N_2 驱赶法、抽真空法和化学试剂中和法一起使用,仅用少量的化学试剂即达到了目的,明显减少了中和试剂的用量。其方法如下:在真空状态下进行有机氯硅烷醇解反应,往反应液中充入干燥 N_2 ,同时缓慢滴加醇液,并加热反应液,可减少氯化氢气体在反应液中的含量,此醇解反应可以使有机烷氧基硅烷中的氯化氢气体含量小于0.1%,停止反应后,滴加化学试剂至溶液呈中性,即可除去反应液中的氯化氢。

1.3.3 树脂吸附法

弱碱性离子交换树脂^[18]是一类用作去除氯化氢气体的很好的材料,它一般具有较好的化学稳定性、高容量性等性质,加入反应中用于除酸时,有利于反应的进行,减少副反应的发生,能够较为彻底地将酸去除,同时该树脂很容易从反应液中分离出来,经再生后可重复使用。在去除有机氯硅烷醇解反应中生成的氯化氢时,可以采用弱碱性胺型离子交换树脂^[19]达到目的。尤其是它可以与文章前提及的除酸方法配合使用;也可处理经分馏后还含有少量氯化氢气体的有机烷氧基硅烷。

此外,也有人曾用一定量的活性炭吸附有机烷氧基硅烷中未除尽的氯化氢气体,也取得了良好的效果^[20]。

2 结 语

随着有机硅工业的快速发展,去除氯硅烷醇解反应生成的氯化氢的方法也日益发展。从目前的情况来看,大中型化工企业采用连续塔式反应器去除醇解反应生成的氯化氢,具有明显的优势;而在实验室进行有机烷氧基硅烷的合成,一般宜采用化学试剂去除氯化氢气体。在制取其它有机元素化合物时,采用文中所述方法去除副生的氯化氢气体,亦可获得令人满意的效果。

参考文献:

- [1] 徐彩宣, 陆文雄. 有机硅化合物的疏水性能及其在水性建筑涂料中的应用进展[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2000, 6(5): 420-423.
- [2] 范临春. 1996-1997年国外有机硅进展[J]. 有机硅材料及应用, 1998, (2): 14.
- [3] 成睦旭, 张树森. 有机硅在纺织领域的应用[J]. 印染助剂, 2001, 18(3): 32-37.
- [4] 王艳. 由三烷氧基烷基硅烷水解及缩聚生成无机和有机层状材料[J]. 辽宁化工, 1998, 27(4): 195-197.
- [5] 尚颖. 有机硅及应用[J]. 化学工程师, 2003, 94(1): 38-40.
- [6] 何敏婷. 偶联剂在涂料及复合材料中的应用[J]. 现代涂料与涂装技术, 2000, (2): 365-370.
- [7] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 85.
- [8] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 14.
- [9] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工业及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 149-150.
- [10] Kotzesh H. Process for the continuous esterification of chlorosilanes [P]. US: 4039567, 1977-08-02.
- [11] Fischer P. Method for the continuous preparation of alkoxysilanes [P]. DE: 3236628, 1984-04-05.
- [12] Bank H M. Process for preparation of organoxysilanes [P]. US: 5374761, 1994-12-20.
- [13] 张红. 3-氯丙基三甲氧基硅烷的合成[J]. 河南教育学院学报(自然科学版), 2002, 11(2): 31-32.
- [14] 胡春野. 3-氯丙基三氧基硅烷的合成[J]. 合成化学, 1996, 4(1): 85-87.
- [15] 林吉茂, 唐志军. 3-氯丙基三氧基硅烷的合成及其波谱表征[J]. 合成化学, 1994, 2(3): 277-278.
- [16] 朱新宝. 用二甲苯胺作脱盐酸剂合成亚磷酸三乙酯[J]. 化学工业与工程技术, 1995, 16(3): 17-20.
- [17] 王欣欣. 苯基三甲氧基硅烷的制备工艺[J]. 有机硅材料及应用, 1995, (2): 8-10.
- [18] 王方. 国际通用离子交换技术手册[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2002. 49.
- [19] 陈宝泉. 用弱碱性阴离子交换树脂脱除盐酸巴氯酚中的氯化氢[J]. 化学试剂, 2003, 25(2): 119.
- [20] Okamoto A. Preparation of silicon compound having vinyl group [P]. JP: 55019201, 1980-12-09.

Research of removing hydrogenchloride from chlorosilanes alcoholysis

BU Xiang-ming¹, ZHONG Hong¹, DAI Zi-lin², WU Chang-yong²

(1. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: By-product hydrogenchloride should be removed completely from chlorosilanes alcoholysis reaction because of its adverse effects on alkoxy silanes. According to the removing principles, methods for removing HCl fell into a physical method, a chemical method and a hybrid method, and their respective operations and theories were introduced briefly.

Key words: chlorosilanes; alcoholysis; alkoxy silanes; hydrogenchloride; removal of impurity