



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104797527 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201380057610. 9

阿卜迪萨伊多夫·伊缪

(22) 申请日 2013. 10. 02

阿齐佐夫·苏丹

阿舒罗夫·鲁斯塔姆

(30) 优先权数据

10-2012-0150993 2012. 12. 21 KR

PCT/KR2013/003743 2013. 04. 30 KR

IAP20120401 2012. 10. 02 UZ

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 04

(51) Int. Cl.

C01B 33/04(2006. 01)

B01J 19/24(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/008840 2013. 10. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/054889 KO 2014. 04. 10

(71) 申请人 OCI 有限公司

地址 韩国首尔

申请人 等离子及雷射科技研究院

(72) 发明人 金宅中 金容逸 金敬烈 金德允

阿舒罗夫·阿塔姆

萨利霍夫·沙夫卡特

罗特施泰恩·弗拉基米尔

阿舒罗瓦·凯可亚特

库巴诺夫·阿齐兹

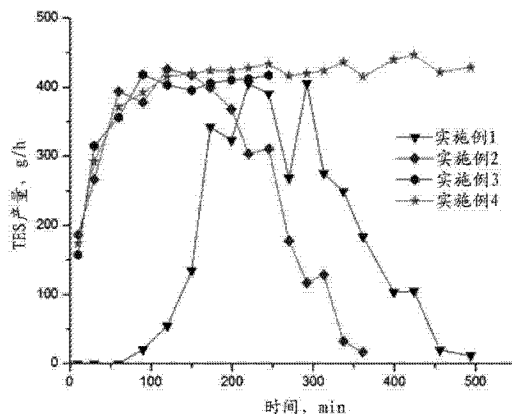
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

通过使用三烷氧基硅烷制备甲硅烷的方法

(57) 摘要

本发明提供了通过使用三烷氧基硅烷制备具有高纯度和高产量的甲硅烷用于制备甲硅烷的方法,更特别是用于经济地制备甲硅烷的方法,所述甲硅烷有用于薄的半导体结构和多功能高纯度多晶硅的组合物。



1. 用于制备甲硅烷的方法,包括:

(a) 在液相溶剂中实施硅颗粒的湿粉碎直到所述硅颗粒具有 $30\ \mu\text{m}$ – $100\ \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸;

(b) 将包含步骤 (a) 中得到的粉碎的硅颗粒和溶剂的悬浮液连续地供应到反应器中,接着使用铜基催化剂通过粉碎的硅颗粒与无水乙醇反应合成三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷的烷氧基硅烷;和

(c) 使用乙醇钠作为催化剂由所得的三乙氧基硅烷合成甲硅烷气体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (a) 中使用的所述液相溶剂也在步骤 (b) 作用于合成甲硅烷的溶剂。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 (a) 中,三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷的烷氧基硅烷的合成在溶剂环境中进行,所述溶剂环境已被加热到 160°C – 300°C 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (a) 中,在将铜基催化剂与硅颗粒混合的同时进行在液相溶剂环境中的湿粉碎。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (b) 中,考虑到烷氧基硅烷合成反应中消耗的硅的量,将包含步骤 (a) 中得到的粉碎的硅颗粒和溶剂的悬浮液连续地供应到反应器中以便进行补充,且所述合成反应中消耗的硅的量根据方程式 1 由合成的烷氧基硅烷的量计算:

$$m\text{Si} = k_1 \cdot m\text{TES} + k_2 \cdot m\text{TEOS} \text{---(1)},$$

其中 $m\text{Si}$ 是单位时间直接反应消耗的硅的质量, $m\text{TES}$ 是单位时间直接反应制备的三乙氧基硅烷的质量, $m\text{TEOS}$ 是单位时间直接反应制备的四乙氧基硅烷的质量,系数 k_1 是硅与三乙氧基硅烷的分子量之比 [硅的分子量 / 三乙氧基硅烷的分子量],且系数 k_2 是硅与四乙氧基硅烷的分子量之比 [硅的分子量 / 四乙氧基硅烷的分子量]。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 (b) 中,连续供给到反应器中的悬浮液中的溶剂与硅的重量比为 1:2–2:1。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中以与供给到反应器中的悬浮液相同的量,从反应器中连续排放所述悬浮液。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中使用安装在反应器主体中的陶瓷膜通过从反应器中连续排放悬浮液而除去杂质。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述陶瓷膜的孔尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ – $10\ \mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 1 的方法,进一步包括:

(d) 从反应器中分离作为反应产物的合成的三乙氧基硅烷。

11. 根据权利要求 10 的方法,进一步包括:

(e) 在用于分离步骤 (d) 的三乙氧基硅烷所实施的冷凝过程期间在大气压下从反应器中连续地除去未反应的无水乙醇和无水乙醇与三乙氧基硅烷的共沸混合物。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中在步骤 (e) 中,所述未反应的无水乙醇和从步骤 (d) 的反应产物中移除的无水乙醇和三乙氧基硅烷的共沸混合物被连续地再循环到反应器中。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中从反应器下侧供应所述未反应的无水乙醇或无水乙醇和三乙氧基硅烷的共沸混合物。

14. 根据权利要求 10 的方法,进一步包括:

(f) 纯化通过步骤 (d) 分离的三乙氧基硅烷。

15. 根据权利要求 1 的方法,进一步包括:

(g) 通过使用三乙氧基硅烷在 -150°C 至 -140°C 的温度下吸附甲硅烷中的杂质而纯化甲硅烷。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在歧化过程之前即刻在 $0-5^{\circ}\text{C}$ 的温度下制备的乙醇钠用作为催化剂。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 (c) 中合成甲硅烷气体之前即刻在惰性气体下通过钠金属和无水乙醇反应直接制备的乙醇钠用作步骤 (c) 的催化剂。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中在钠金属和无水乙醇的反应中,无水乙醇以比化学计量量多 2-5 倍的量反应。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的方法,其中当通过钠金属和无水乙醇反应直接制备乙醇钠时,向在无水乙醇环境中制备的乙醇钠的溶液中加入四乙氧基硅烷。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述无水乙醇从制备的乙醇钠溶液中蒸馏。

21. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 (c) 中,乙醇钠溶解到四乙氧基硅烷中并供应到用于合成甲硅烷的甲硅烷合成反应器中,使得溶解在四乙氧基硅烷中的乙醇钠与四乙氧基硅烷的质量比为 1:100-1:2。

22. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 (c) 中,三乙氧基硅烷以可以保持甲硅烷合成反应器中反应物中的三乙氧基硅烷的浓度恒定的速度连续供应到用于合成甲硅烷气体的甲硅烷合成反应器中。

23. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (c) 中,所述甲硅烷气体被转移到液相的吸附剂中。

24. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (c) 中,将其中溶解有乙醇钠催化剂的四乙氧基硅烷的一部分从甲硅烷合成反应器的下侧排放。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中从溶液中分离四乙氧基硅烷,在溶液中乙醇钠催化剂溶解在四乙氧基硅烷中,条件是进行蒸馏直至溶解在四乙氧基硅烷中的乙醇钠与四乙氧基硅烷的质量比达到 1:100-1:2 的浓度。

26. 根据权利要求 24 所述的方法,其中将在四乙氧基硅烷中的乙醇钠溶液的一部分回收并供给到甲硅烷合成反应器中。

27. 根据权利要求 1 所述的方法,其中收集每个操作中获得的四乙氧基硅烷,除去杂质,然后四乙氧基硅烷首先用于干燥乙醇,然后将四乙氧基硅烷用在完全水解中用于制备高纯度二氧化硅(硅石)和乙醇。

通过使用三烷氧基硅烷制备甲硅烷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过使用三烷氧基硅烷制备具有高纯度和高产量的甲硅烷而用于制备甲硅烷的方法,更特别是用于经济地制备甲硅烷的方法,所述甲硅烷有用于形成半导体薄膜和用于多功能高纯度多晶硅。

背景技术

[0002] 甲硅烷在通常的条件下以沸点为 112°C 的气态存在。甲硅烷在 700°C 或更高的温度下活跃地分解成硅和氢,这种硅是获得高纯硅的基础。

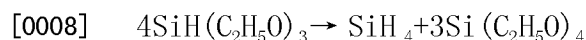
[0003] 广泛已知一系列合成甲硅烷的方法。例如,作为三氯硅烷的催化歧化方法,已知两步法技术(德国专利号 3311650, 1983 年 10 月 13 日)。在该技术中,第一步相当于执行金属硅的催化氢化,和此时,与实施氢化反应一道在 400-600°C 的温度下和 0.7-41.4bar 的压力下生产三氯硅烷。在第二步中,实施三氯硅烷的催化歧化反应。此时,阴离子交换树脂与叔胺一起用作催化剂,在最高 150°C 的温度下发生歧化反应。之后除去甲硅烷杂质。然而,当存在腐蚀性氯化物时,由于杂质从设备壁向甲硅烷转移,所述发明难以将甲硅烷纯化成为高纯度甲硅烷,并造成最终产品的价格提高,因此难以广泛使用该方法制备甲硅烷。

[0004] 此外,作为通过四氯化硅与氢化锂反应制备硅烷的方法,根据俄罗斯专利号 2173297(2001)的方法也是广泛已知的。在该方法中,将氢化锂预先粉末化,然后在 300°C 的温度下进行该方法。该反应中产生的氯化锂用于再生 LiH。此时产生氯化氢。该方法的主要缺点是需要从硅烷中除去起始试剂,特别是氯化氢残余物。在此方面,存在的问题是要求另外实施从终产物中除去 HCl 的困难方法。

[0005] 作为制备硅烷的另一种方法,有根据俄罗斯专利号 2194009(2002)通过用盐酸、硝酸或硫酸的稀溶液处理硅化锂以制备硅烷的方法。作为该方法的主要缺点,问题是需要另外实施从硅烷中除去起始试剂即氯化氢或相应乙酸或硫酸残余物的困难方法。其它限制的实例包括高放热性,并且当在反应器中的起始试剂的补充模式中发生障碍时,反应器可能爆炸。

[0006] 通过烷氧基硅烷的催化歧化反应制备甲硅烷的方法是具有前景的方法之一。该方法在 1947 年在美国专利第 2530367 号中被提出,该发明中的歧化反应是通过以下反应方程式 A 实施的。

[0007] [反应方程式 A]



[0009] 烷氧基硅烷的催化歧化反应的基础在 1957-1959 年创立于前苏联,并且对于此的原因好像是三乙氧基硅烷通常在那时产生[Soviet Journal of Technical Physics, 1957, v. 27, No. 8, 第 1645-1648 页 和 Soviet Journal of Solid State Physics, 1959, v. 1, 第 999-1001 页]。

[0010] US 专利号 3829555(1974 年 8 月 13 日)提出了合成甲硅烷的连续方法。该发明中,四乙氧基硅烷中的乙醇钠在三乙氧基硅烷的歧化反应中起催化剂作用,该反应在液相中进

行,并且三乙氧基硅烷的转化率为 70-90%。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 为了解决在制备烷氧基硅烷时反应初期的诱导期问题,终产物的选择性和转化率降低问题,连续反应问题,生产率降低问题等,本发明的主题是提供一种制备甲硅烷的新方法,其简化并改善了所述制备方法,同时确保了连续性、可操作性、生产率和稳定性。

[0013] 此外,为了去除相关技术中的上述缺陷,本发明的主题是提供一种制备甲硅烷的方法,其确保了快速减少或消除烷氧基硅烷合成反应初始诱导期,简化了技术,改善了反应选择性,并确保通过连续方法合成甲硅烷的可能性。

[0014] 技术方案

[0015] 为了解决上述问题,本发明提供了制备甲硅烷的方法,包括:(a)对硅颗粒在液相溶剂中进行湿粉碎直到所述硅颗粒具有 30 μm -100 μm 的尺寸;(b)将包含步骤(a)中得到的粉碎的硅和溶剂的悬浮液连续地供应到反应器中,接着使用铜基催化剂通过所述粉碎的硅颗粒与无水乙醇反应合成三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷的烷氧基硅烷;和(c)使用乙醇钠作为催化剂通过实施三乙氧基硅烷的催化歧化法由所得的三乙氧基硅烷合成甲硅烷气体。

[0016] 有益效果

[0017] 当通过根据本发明的上述技术方案制备甲硅烷时,性能是优异的,在实验室条件和工业规模下可行性是充分的。此外,具有可以简化和改善该制备方法,同时确保制备方法的连续性、可操作性、生产率和稳定性的效果。

[0018] 另外,作为具体效果,有如下的改善效果。

[0019] - 将烷氧基硅烷合成的初始诱导期减少大约 15 倍是可能的。

[0020] - 对主要产物三乙氧基硅烷的过程选择性保证为 96% 的水平。

[0021] - 可以以保持高且稳定的合成率的连续方法实施三乙氧基硅烷和甲硅烷的合成反应。

[0022] - 通过减少试剂接触时间,制备方法的生产率增长 5 倍或更多。

[0023] - 三乙氧基硅烷向甲硅烷的转化率优异。

附图说明

[0024] 图 1 是说明每单位时间和初始反应的诱导时间的三乙氧基硅烷产量变化的比较对在根据本发明的实施例 1-4 中各自制备的三乙氧基硅烷的合成工艺时间的曲线图。

具体实施方式

[0025] 下文,将参照附图详细地描述本发明的实施方案。应该理解的是,本发明不限于下面的实施方案并可以以不同的方式体现,并且提供这些实施方案是为了完全公开本发明和被本领域技术人员彻底理解本发明。

[0026] 下文,将作为一个实施方案详细地描述本发明。

[0027] 本发明提供了用于制备甲硅烷的方法,其包括:(a)对硅颗粒在液相溶剂中进行

湿粉碎直到所述硅颗粒具有 $30\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 的尺寸；(b) 将包括步骤 (a) 中得到的粉碎的硅和溶剂的悬浮液连续地供应到反应器中，接着使用铜基催化剂通过粉碎的硅颗粒与无水乙醇反应合成三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷；和 (c) 使用乙醇钠作为催化剂通过实施催化歧化方法由所得的三乙氧基硅烷合成甲硅烷气体。

[0028] 当在烷氧基硅烷合成中使用溶剂时，反应混合物中的温度区域变得均匀，过热情况大大减少，副反应被抑制，并由此改善了选择性且也改善了硅转化率。

[0029] 在烷氧基硅烷合成期间，温度维持高达 $300\ ^\circ\text{C}$ ，该温度是相对较高的温度，因此作为将要使用的溶剂，需要选择在反应区域中在此温度下不分解的溶剂。所述溶剂还需要十分有效以使在反应体系中可以保证硅粉末均匀的温度和分散性，且所述溶剂在 $100\ ^\circ\text{C}$ - $300\ ^\circ\text{C}$ 的反应温度下应不被氧化。在系列发明中，可以使用烷基化的苯和烷基化的萘 -“THERMINOL”油作为溶剂。适合在高温下的溶剂的实例包括

THERMINOL[®] 59、**THERMINOL[®] 60**、**THERMINOL[®] 66**、**DOWTHERM[®] HT**、**MARLOTHERM[®] S**和**MARLOTHERM[®]**。

[0030] 对于醇和硅的反应要求诱导期，且所述诱导期的长度可以为大约 1 小时至大约 12 小时。对于诱导期的主要原因是氧化膜影响硅的表面。为了降低诱导期，在烷氧基硅烷的合成过程中可以实施附加的活化。

[0031] 对于活化过程来说，可以在另外的分开的装置中或在发生所述反应的反应器中诱导活化，并且当使用分开的装置时，可以在干燥中性环境中将活化的硅转移到反应器中。可以在 20 - $400\ ^\circ\text{C}$ 的温度下（推荐温度为 150 - $300\ ^\circ\text{C}$ ）进行活化，并且可以将氢和氮一起用作活化剂。例如，可以用氢气和氮气在 150 - $250\ ^\circ\text{C}$ 的温度下活化含有 1kg 硅、 14.1g 氢氧化铜和 2.1kg 溶剂**MARLOTHERM[®] S** 的反应悬浮液 65 分钟。具体地，以 $4.3\text{g}/\text{min}$ 的速率在 $250\ ^\circ\text{C}$ 引入甲醇 5 小时，然后将温度降低到 $230\ ^\circ\text{C}$ 。接着停止供应甲醇，然后开始以同样速率供应乙醇。在此，也停止供应氢气，但继续供应氮气。活化剂的总量根据化学计量计算，并且需要足够将铜催化剂以二价或一价态离解成游离铜。

[0032] 通过在惰性环境诸如氮气、氩气等中维持高温可以将反应物质活化，硅可以在惰性环境中与催化剂预混合 8 小时。

[0033] 为了活化硅，在合成前可以引入卤化物例如烷基氯、氯化氢、氯化铵和 NH_4HF_2 。当基于硅与乙醇的反应实施烷氧基硅烷的制备方法时，可以用甲醇实施硅的活化，因为甲醇对于硅比乙醇或更高级醇具有更好的反应活性。例如当将 5% 的甲醇加入到乙醇中时，反应速率显著提高。需要注意的事实是，除去杂质的过程例如蒸馏实质上是从当将物质例如卤化物、烷基卤和甲醇在合成前引入到反应器时制备的目标产物中实施的，因为杂质降低了生产率并使制备烷氧基硅烷的过程变复杂。

[0034] 目前广泛已知的解决方案不能一致地解释烷氧基硅烷直接合成过程中诱导期的原因和其特征，且仍没有引入可以有效解决这些问题的技术方案。其中在合成过程中另外引入试剂作为基本构思的解决方案使得需要从最终产物中除去残余物，并因此需要附加工作且使制备烷氧基硅烷的过程复杂化，由此增加了最终产物的价格。

[0035] 作为另一个的问题，广泛已知的是在反应器中烷氧基硅烷合成反应期间会发生副反应，因此产生低烷氧基硅烷 (oligoalkoxysilane)、水和其它第二副产物，这些副产物积

聚在反应环境中,由此降低了工艺速率。大部分反应使用金属作为催化剂,而金属通常以杂质形式存在于初始使用的硅中。由于在主要合成反应中用作催化剂的含铜物质发生分解,在溶剂组分中通常产生金属铜。

[0036] 当包含在加工的硅材料中的残余物硅、杂质和烷氧基硅烷积聚时,这样的积聚也会降低反应速率。当该溶剂以后在烷氧基硅烷合成中使用时,这种工艺要求将溶剂再生。

[0037] 可以以批量模式和连续模式直接合成硅和醇。在批量模式中,将总量的硅在过程开始时引入到反应器中,并连续供应醇直至硅完全反应。也可以使用以剂剂量供应预定量的硅并连续供应醇的方法。

[0038] 在连续模式中,仅仅硅或含催化剂的硅在其操作之后加入。此外,需要进行调整以使催化剂含量最小化和阻止发生分解醇的副反应。

[0039] 在 150°C 或更高的温度下进行反应。在温度低于 150°C 时发生醇或溶剂的分解。优选地,在 200-260°C 的温度下进行该过程。当保持温度在 220-250°C 时,如果可能的话,在乙醇情况下温度可以为 200-240°C,实施与甲醇的反应。

[0040] 尽管在升高的压力和降低的压力下都可以发生烷氧基硅烷的直接合成反应,该反应优选在大气压下进行。

[0041] 在根据本发明制备甲硅烷的方法中,颗粒尺寸高达 500 μm 的硅的粉碎过程可以在大气压下进行。乙醇或甲醇用作醇试剂,且制得三乙氧基硅烷或三甲氧基硅烷作为最终产物。作为催化剂,通常使用含铜的化合物,其中经常使用氯化亚铜(I) (CuCl),将粉碎的硅与醇反应的主要工艺过程在环境中进行,其中作为溶剂的上述多芳环油类和其它油类被加热直到 200°C。

[0042] 试剂可被用做技术活化法。试剂在下列条件下使用,且当根据所述流程在反应物质中制备三烷氧基硅烷时,存在于起始试剂中的杂质发生累积,和首先当铜存在于最终产物中时,半导体级硅的质量通常变差,即太阳能电池效率通常变差。反应物质被不按比例地消耗,且一部分溶剂有时是在从初始试剂中产生杂质的副反应中被消耗,。因此,未反应的硅存在于反应物质中。

[0043] 为此原因,对试剂进行活化,活化方法总结为从反应混合物排放含有未反应硅的悬浮液,补充根据需要那么多的溶剂和催化剂,并且通过工艺过程再将试剂循环,在其中补充组分。进行所述方法期间,有规律地多次实施一系列的复杂渗出 (bleeding) 任务直到未反应的硅在反应器中形成沉淀物。

[0044] 根据本发明制备甲硅烷的方法,为了制备高纯度甲硅烷,金属硅首先在高温下通过使用催化剂与有机醇反应,优选与乙醇反应。在高温下,可以生产烷氧基硅烷,其中目标产物是三烷氧基硅烷。

[0045] 当金属硅与有机醇在具有高沸点的溶剂中进行反应时,使用铜化合物作为催化剂在具有高沸点溶剂(乙酸酯、草酸酯或氯化物)的环境中进行该反应,并向其中加入铝或 Al-Si 合金。在此情况下,金属硅的转化率很高(最高 99.8%),且因此具有高沸点的溶剂容易与金属沉淀物分离,在所述方法中可以再次使用分离的溶剂。

[0046] 当接着将通过金属硅与有机醇反应产生的最终产物冷凝时,其中包括三烷氧基硅烷(约 50wt%)、四烷氧基硅烷(约 10wt%)、未反应的醇(约 25wt%)、二乙氧基硅烷杂质(最高约 3wt%)、氯化物(最高约 1wt%)等。为了降低氢键被乙氧基取代(其降低反

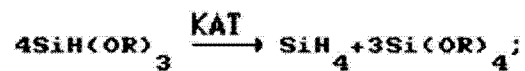
应产物中三乙氧基硅烷的含量)的可能性,在冷凝物的第一步纯化中首先分离有机醇。当在所述方法中在低压(约 100mmHg)下进行精馏时,在接近室温的温度下分离有机醇,并且硅氢键可能几乎完全断裂。分离的有机醇不含水分并含有少量烷氧基硅烷和挥发性氯化物,但是在用于制备烷氧基硅烷的与硅的反应中没有特别问题。根据已知技术对烷氧基硅烷进行随后的纯化。

[0047] 根据本发明制备甲硅烷的方法具有以下优点。从冷凝物中良好地分离挥发性组分即有机醇,所述方法以这样的状态进行:其中消耗低的电功率,温度降低,二和三烷氧基硅烷的键合几乎不断裂,由此提高在歧化反应下的甲硅烷产物。

[0048] 将由二、三和四烷氧基硅烷组成的纯化的烷氧基硅烷混合物转移到催化的歧化反应中。此时,反应方程式由下面的反应方程式 B 表示。

[0049] [反应方程式 B]

[0050]



[0051]



[0052] 醇盐、碱土金属和铝在四烷氧基硅烷中的溶液用作催化剂。比例为 20:1-10:1 的烷氧基硅烷和催化剂有规律地或连续地,优选连续地,供应到歧化反应器中。

[0053] 产生的甲硅烷用烷氧基硅烷蒸气饱和,并且当提高歧化反应温度时,也提高了烷氧基硅烷在甲硅烷中的蒸气浓度。因此,歧化反应应该在尽可能低的温度下实施,优选为 -20°C 至 40°C。歧化反应过程的最重要特征是其中含有硅氢键的烷氧基硅烷向甲硅烷的转化率。为了获得最高转化率,除了其它条件外,反应时间起到非常重要的作用。当所述歧化过程以连续的过程进行时,接触时间基本上为从 1 小时 -50 小时,优选从 10 小时 -25 小时。考虑到甲硅烷造成的燃烧和甲硅烷的爆炸性,和杂质造成的周围环境污染,在密封设备中进行歧化反应,且所述设备不需要搅拌装置并允许置于反应器外面的引擎实施搅拌装置中的搅拌。当实施所提出的歧化反应模式时,烷氧基硅烷的转化率可以达到 98%。

[0054] 下面对根据本发明的制备甲硅烷的方法进行更详细的描述。

[0055] 在步骤 (a) 中,液相溶剂可以在步骤 (a) 之后进行的步骤 (b) 中的烷氧基硅烷合成过程中直接用作为溶剂。

[0056] 在步骤 (a) 中,烷氧基硅烷三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷的合成可以在溶剂环境中进行,所述溶剂已被加热到 160°C -300°C。

[0057] 在步骤 (b) 中,在烷氧基硅烷的合成过程的合成反应中消耗的硅通过在合成过程进行期间连续供应悬浮液到反应器中来补充,所述悬浮液包括在步骤 (a) 获得的粉碎的硅和溶剂,并且为了连续和稳定地进行所述合成反应,确定供应到反应器中的悬浮液的量,使得通过悬浮液供应的硅的量等于反应的硅的量。在此,合成反应中消耗的硅的量可以根据下面的方程式 1 由合成的烷氧基硅烷的量计算。

[0058] [方程式 1]

[0059] $m\text{Si} = k_1 \cdot m\text{TES} + k_2 \cdot m\text{TEOS}$

[0060] 其中 mSi 是单位时间直接反应消耗的硅的质量,mTES 是单位时间直接反应制备的

三乙氧基硅烷的质量, m_{TEOS} 是单位时间直接反应制备的四乙氧基硅烷的质量, 系数 k_1 是硅与三乙氧基硅烷的分子量之比 [硅的分子量 / 三乙氧基硅烷的分子量], 且系数 k_2 是硅与四乙氧基硅烷的分子量之比 [硅的分子量 / 四乙氧基硅烷的分子量]。

[0061] 具有轻微的初始诱导期直到在合成烷氧基硅烷时产量达到一定水平。用于制备甲硅烷的方法可以最小化或减小所述诱导期, 直到合成烷氧基硅烷时产量达到一定的水平, 这是通过步骤 (a) 在液相溶剂中通过湿粉碎硅颗粒和在步骤 (b) 中通过连续方法与溶剂一起将原封不动的湿粉碎的硅颗粒引入反应器用于烷氧基硅烷合成而实现。

[0062] 每一个操作可以更具体地如下描述。首先, 通过在液相溶剂环境中进行硅的粉碎过程直到所述硅颗粒具有 $30\ \mu\text{m}$ – $100\ \mu\text{m}$ 的尺寸, 硅的粉碎过程可以以湿法进行, 其中硅表面不与空气接触。然后, 通过将包含原封不动的粉碎的硅和溶剂的悬浮液引入到烷氧基硅烷的合成过程中, 将悬浮液的溶剂在烷氧基硅烷的原位合成中直接用作溶剂。在进行烷氧基硅烷的合成过程期间, 制备的悬浮液连续供应到反应器中。

[0063] 具体地, 使用锤式破碎机将具有纯度 98–99% 的初始硅例如金属硅粉碎到最大颗粒尺寸 1mm。接着, 通过使用常见的行星式磨机根据现有技术中已知的方法压碎所述金属硅直到颗粒尺寸为 30 – $100\ \mu\text{m}$ 。向破碎机的操作容积中加入溶剂例如 THERMINOL[®] 66 或其它多芳环油类, 然后在如上所述的溶剂环境中粉碎硅。

[0064] 可以使用计量泵将包含粉碎的硅的悬浮液连续供应到反应器中。在此, 在悬浮液中, 硅不与溶剂分离。

[0065] 在反应器中, 通过无水乙醇与硅反应合成烷氧基硅烷。可以使用现有技术中已知的醇例如甲醇, 除了上述的无水乙醇。在烷氧基硅烷的合成反应中, 也可以使用现有技术中已知的铜基催化剂例如氯化亚铜 (I), 且在具有高沸点溶剂环境中实施所述过程。在此, 所述过程中使用的溶剂可以包括 THERMINOL[®] 59,

THERMINOL[®] 60, THERMINOL[®] 66, DOWTHERM[®] HT, MARLOTHERM[®] S, MARLOTHERM[®]、其它多芳环油类等。

[0066] 累积在反应器中的杂质通过以与供应到反应器中的悬浮液相同的量再次从反应器中连续排放所述悬浮液而除去, 由此可以激活所述反应器中的合成反应。

[0067] 为了确保进行连续且稳定的反应, 当实施烷氧基硅烷的合成过程时, 通过将包括粉碎的硅和溶剂的所述悬浮液连续供应到反应器中以与烷氧基硅烷合成反应中消耗的硅的相同的量补充硅。烷氧基硅烷的合成反应中消耗的硅的量通过计算合成的烷氧基硅烷的量确定, 用于计算的数字公式与方程式 1 相同。

[0068] 为了防止由反应环境中杂质的积累造成的反应性降低, 所述积累的杂质可以通过将所述悬浮液连续从反应器中排出以进行附加的渗出过程而从反应器中除去。在此, 溶剂以悬浮状态连续供应到反应器中, 使得再补充与排放的悬浮液量相同的量。通过这样做, 在反应器中连续生产反应产物。

[0069] 粉碎之前的硅颗粒可以具有 20mm 或更大的颗粒尺寸。例如, 粉碎之前的所述硅颗粒可以具有 20mm–50cm 的颗粒尺寸。这里, 在粉碎之前的硅颗粒中术语“尺寸”是指当穿过一个颗粒的重心的直线与所述颗粒表面相交时得到的两点之间的最大距离。

- [0070] 在连续供应到反应器中的悬浮液中,硅与溶剂的质量比可以为 1:2-2:1。
- [0071] 硅在溶剂环境中的粉碎方法中,所述湿粉碎法可以通过将以烷氧基硅烷合成反应中需要的量的铜基催化剂与所述硅颗粒预先混合而实施。
- [0072] 当用于所述合成反应的催化剂的烷氧基硅烷在其粉碎之前即刻加入硅原料中时,显示出下面的特征:首先,可以同时将这两种物质(硅和催化剂)粉碎到同样的尺寸;第二,两种物质在含有溶剂的悬浮液中均匀混合并在上述环境中粉碎。
- [0073] 另外,当选择在其粉碎之前具有 20mm 或以上尺寸的颗粒时,可以防止相当大量的其表面上存在氧化物的硅颗粒被引入到反应混合物中。
- [0074] 当在反应器中进行烷氧基硅烷的合成反应时,为了在向反应器以测量的和预定的量供应悬浮液之前稳定地维持硅、溶剂和催化剂的比率,可以连续地进行搅拌。
- [0075] 反应器的主体中可以安装陶瓷膜,且通过使用所述陶瓷膜连续地将所述悬浮液从反应器中排出,杂质可以与所述悬浮液一起除去。
- [0076] 陶瓷膜中的孔尺寸可以为 1-10 μm 。具有小于 1 μm 的尺寸的孔使得难以进行过滤过程且具有超过 10 μm 的尺寸的孔允许具有反应性的硅颗粒穿过所述膜,由此增加了硅损失。如果硅颗粒的尺寸为 30-100 μm ,陶瓷膜的孔尺寸优选为 5 μm ,且硅的总损失为 0.5% 或以下。
- [0077] 反应器中硅颗粒量、溶剂量和催化剂量可以在烷氧基硅烷的整个合成过程中保持恒定。
- [0078] 制备甲硅烷的方法可以进一步包括:(d) 从反应器中分离作为反应产物的合成的三乙氧基硅烷。
- [0079] 制备甲硅烷的方法可以进一步包括:(f) 纯化通过步骤(d)分离的三乙氧基硅烷。
- [0080] 可以实施凝结方法用于分离通过在反应器中烷氧基硅烷的合成反应合成的作为反应产物三乙氧基硅烷,且在所述凝结过程中,未反应的乙醇和三乙氧基硅烷与乙醇的共沸物可以在大气压下从反应产物中连续地除去。
- [0081] 因此,制备甲硅烷的方法可以进一步包括:(e) 在用于分离步骤(d)的三乙氧基硅烷所实施的冷凝过程期间在大气压下从反应器中连续地除去未反应的无水乙醇和无水乙醇与三乙氧基硅烷的共沸物。
- [0082] 除去的未反应无水乙醇以及无水乙醇与三乙氧基硅烷的共沸物可以连续再循环到反应器。
- [0083] 除去的未反应无水乙醇以及无水乙醇与三乙氧基硅烷的共沸物可以从反应器下侧供应。
- [0084] 由烷氧基硅烷的合成反应的反应产物得到的三乙氧基硅烷通过如本领域熟知的多级蒸馏的方法进行纯化,接着通过催化歧化反应,可以合成甲硅烷。
- [0085] 在三乙氧基硅烷的歧化反应中,三乙氧基硅烷的所述歧化反应可以在 0 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下使用在三乙氧基硅烷歧化反应之前立刻直接制备的乙醇钠作为催化剂进行。
- [0086] 通过使用三乙氧基硅烷在 -140 $^{\circ}\text{C}$ 或以下的温度下吸附甲硅烷中的杂质的方法纯化甲硅烷,且当甲硅烷被供应到液相冷吸附剂中且所述纯化方法以直流模式进行时,可以达到设定的目标。
- [0087] 因此,制备甲硅烷的方法可以进一步包括:(g) 通过使用三乙氧基硅烷在 -140 $^{\circ}\text{C}$

或更低的温度下吸附甲硅烷中的杂质而纯化甲硅烷。在此,甲硅烷的纯化可以在 -140°C 至 -150°C 的温度下实施。

[0088] 乙醇钠可以在用于甲硅烷合成的三乙氧基硅烷的催化歧化反应之前即刻通过金属钠与无水乙醇在惰性气体中反应直接制备,并接着用作三乙氧基硅烷催化歧化反应的催化剂。在所述歧化反应中,在所述过程之前即刻在惰性气体状态下直接制备的催化剂在歧化反应过程中在合成速率和甲硅烷的选择性上起到了积极的作用且最小化了周围环境中的氧气和水分对于乙醇钠颗粒表面的影响。

[0089] 制备乙醇钠的反应是根据下面的反应方程式 1 实施的。

[0090] [反应方程式 1]



[0092] 当无水乙醇在反应方程式 1 中以化学计量过量 2-5 倍的量反应时,可以优选地实现所述目标。

[0093] 四乙氧基硅烷可以加入到通过反应方程式 1 在无水乙醇大气压条件下产生的乙醇钠溶液中。当四乙氧基硅烷预先加入到催化剂溶液时,由于四乙氧基硅烷的疏水性,可以阻断空气中水分的影响。

[0094] 可以从生产的乙醇钠溶液中蒸馏无水乙醇。乙醇钠可以溶解在四乙氧基硅烷中。乙醇钠可以被供应到甲硅烷合成反应器中,在其中通过三乙氧基硅烷的歧化反应合成甲硅烷,使得溶解在四乙氧基硅烷中的乙醇钠与四乙氧基硅烷的质量比为 1:100-1:2。

[0095] 例如,为了制备乙醇钠催化剂,将纯度为 99.9% 或更高的钠金属以比化学计量高 2-5 倍的量缓慢溶解在无水乙醇中。钠完全溶解,然后四乙氧基硅烷加入到溶液中,其量设定为使得溶解在四乙氧基硅烷中的乙醇钠与四乙氧基硅烷的质量比为 1:100-1:2,然后从溶液中分离乙醇,并将乙醇钠在四乙氧基硅烷中的溶液直接供应到用于合成甲硅烷的歧化反应器中。

[0096] 三乙氧基硅烷可以连续供应到甲硅烷合成反应器中,其供应速率确保三乙氧基硅烷的浓度在甲硅烷合成反应器中可以恒定保持。

[0097] 甲硅烷气体可以连续从甲硅烷合成反应器的上部排放并在收集容器中冷凝。

[0098] 在甲硅烷合成反应器中合成的甲硅烷气体可以被转移到处于液相的冷吸附剂中。

[0099] 一部分其中溶解有乙醇钠催化剂的四乙氧基硅烷可以从甲硅烷合成反应器的下部排放。即,连续地从反应器下部分离由于三乙氧基硅烷的歧化反应产生的额外的四乙氧基硅烷和一部分乙醇钠催化剂,并通过蒸馏四乙氧基硅烷的方法从溶液中分离。将四乙氧基硅烷的浓度调节到设定的以使四乙氧基硅烷通过蒸馏返回到反应器的值。将 5-50% 的乙醇钠溶液用在歧化反应过程之前即刻直接制备的催化剂溶液替代。

[0100] 四乙氧基硅烷可以从其中乙醇钠催化剂溶解在四乙氧基硅烷中的溶液中分离,并且可以进行蒸馏直到乙醇钠达到被供应到甲硅烷合成反应器中的溶液的浓度。确定供应到甲硅烷合成反应器中的溶液中的乙醇钠浓度,使得溶解在四乙氧基硅烷中的乙醇钠与四乙氧基硅烷的质量比可为 1:100-1:2。

[0101] 一部分在四乙氧基硅烷中的乙醇钠溶液可以循环再生到甲硅烷合成反应器中。

[0102] 连续收集由甲硅烷合成反应器生产的甲硅烷,然后在液体环境中纯化。当三乙氧基硅烷用作吸附剂时,杂质含量可以通过在低温下纯化甲硅烷而进一步减少,由此增加吸

收容量。

[0103] 在本发明的优选方法中也可以附加地包括将本发明每一过程中获得的四乙氧基硅烷收集,除去杂质,然后首先使用四乙氧基硅烷用于干燥乙醇,然后在完全水解中使用四乙氧基硅烷用于制备高纯度二氧化硅(硅石)和乙醇。

[0104] 在根据本发明的用于制备甲硅烷的方法中,硅的初始粉碎在溶剂环境中而不是在空气气氛下进行。且在此情况下,当硅颗粒被粉碎且然后在所述气氛中接触氧气时,可以天然防止所述氧化层(SiO_2)在金属硅的表面上产生。氧化反应可以在包括室温的任何温度下发生,与硅的化学纯度无关。当硅的粉碎在空气气氛下进行,或者当粉末化的硅原料在另一过程中通常与空气接触时,氧化反应发生,且由此在三乙氧基硅烷的合成反应中实质上产生初始反应诱导时间,由此延长过程时间并降低了生产率。进一步地,细的硅颗粒具有强的吸湿能力和因此倾向于从周围环境吸收水分。当水分被引入反应环境中时,副反应的可能性急剧增加且主反应受抑制。

[0105] 相反,当天然的氧化物和水分存在于粉碎的硅颗粒表面上时,进行使用硅和醇的技术方法存在许多困难。困难之一是遭遇反应的“诱导期”,所述诱导期是指直到达到一定的初始产量花费的时间。

[0106] 由于在本发明提出的方法中硅在溶剂环境中粉碎,因此制备的硅颗粒不与空气接触且不生成氧化物,且随后,形成在主要化学反应中可以使用的活化的表面,并由此可以消除如前所述的主要缺点。根据所述的本发明中的技术方案,产生没有被氧化物覆盖的活化的表面并完成化学反应中沉淀物的制备,且所述初始硅颗粒的表面通过所述技术方法的主要试剂活化。

[0107] 进一步地,本发明提出的方法中说明的颗粒尺寸相对较小并由此有助于显著降低诱导期,从而增加主要试剂之间的接触面积。然而,当硅在空气气氛中粉碎时,诱导期增加且所述已知方法的其它负面特征增加。这样,在精密粉碎的硅的表面产生天然氧化物,且当硅的颗粒尺寸降低时,虽然它的量保持相同,但是总的表面积急剧增加。

[0108] 如果根据本发明的用于制备甲硅烷的方法以连续过程进行,有利之处在于不需要额外补充所述反应混合物且不需要使所述悬浮液单独长时间放置以允许悬浮液中的组分沉淀。

[0109] 另外,在本发明提出的方法中,优选使用陶瓷膜过滤器过滤所述含有沉淀的悬浮液以便不从反应器中除去反应性硅颗粒。

[0110] 下面将参照实施例详细地描述本发明。

[0111] 设计下面的实施例,以通过将用于制备三乙氧基硅烷所提出的各种方法(实施例 2-4)与在实施例 1 中明确描述的相同试验条件下实施的已知类似方法进行比较来验证相关实施例的优点。

[0112] 所有试验是在为合成烷氧基硅烷所特制的设备中进行。在配备有四桨式搅拌器的反应器中合成三乙氧基硅烷,所述搅拌器可以电加热操作容积 9L 的反应体积并能在 300-1500rpm 范围内调节搅拌速率。通过从反应器产生的产物中直接取样、使用 Agilent GC7890A 气相色谱仪分析样品和接着使用该装置来控制合成过程的程序。

[0113] 实施例 5 和 6 表明了在三乙氧基硅烷合成过程中对硅颗粒尺寸的最佳范围的选择。

[0114] 实施例 7-10 表明了对用于制备甲硅烷的最佳条件的选择。

[0115] 在实施例 11 中,实施能够在甲硅烷合成过程中连续制备的连续模式。

[0116] 实施例 1

[0117] 在空气中使用行星式磨机将硅金属粉碎,直到其颗粒尺寸变为 $30\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 。将 3.3kg 粉碎的硅、6.6kg 溶剂 THERMINOL[®] 66, 和 0.2kg 催化剂 CuCl 放入反应器。将接触物质加热到 $242\pm 2^\circ\text{C}$, 同时在 850rpm 的速率下连续运行搅拌器,使用计量泵(数字计量泵) GRUNDFOS[®] DME 60-10AR 开始将干燥的醇(乙醇)以 600mL/h 的最大速率供应到反应器中。从反应器产生液体产物的瞬间开始,每 30 分钟收集样品。当使用气相色谱仪 Agilent[®] GC7890A 观察样品分析时,由于硅金属与乙醇反应而发生的三乙氧基硅烷合成反应在向其供应醇 150 分钟(初始诱导期)后开始进行,且反应强度逐渐提高(参见图 1 中的实施例 1 曲线)。之后反应在供应醇后 500 分钟终止。500 分钟获得 1435g 三乙氧基硅烷和 614g 四乙氧基硅烷。三乙氧基硅烷的选择性为 70%。

[0118] 实施例 2

[0119] 以与实施例 1 相同的方式进行试验,但反应试剂的制备环境完全不同。根据所提出的方法,将 3.3kg 硅金属在 6.6kg 溶剂 THERMINOL[®] 66 中连续粉碎。在粉碎过程中,将 0.2kg 氯化亚铜(I)引入到液体悬浮液中。向反应器供应醇,接着在 10 分钟的初始反应诱导期后开始合成反应,之后反应速率提高 60 分钟(参见图 1 中实施例 2 的曲线)。180 分钟后,三乙氧基硅烷的合成反应速率开始降低,且反应在供应醇 260 分钟后完全终止。获得 1635g 三乙氧基硅烷和 105g 四乙氧基硅烷。三乙氧基硅烷的选择性达到 94%。

[0120] 实施例 3

[0121] 以与实施例 2 相同的方式进行试验,但是显著区别在于通过向反应器中根据所提出的方法连续供应硅和溶剂的液体悬浮液实施连续过程,并且与乙醇反应期间消耗的质量比为 1:2。即,在烷氧基硅烷合成过程中,以根据反应适合于硅消耗率的速率向其中供应硅的液体悬浮液。根据下面的方程式 1 的质量平衡方程计算每单位时间消耗的硅量。

[0122] [方程式 1]

[0123] $m\text{Si} = k_1 \cdot m\text{TES} + k_2 \cdot m\text{TEOS}$

[0124] 其中 $m\text{Si}$ 是单位时间直接反应消耗的硅的质量, $m\text{TES}$ 是单位时间直接反应制备的三乙氧基硅烷的质量, $m\text{TEOS}$ 是单位时间直接反应制备的四乙氧基硅烷的质量,系数 k_1 是硅与三乙氧基硅烷的分子量之比[硅的分子量/三乙氧基硅烷的分子量],且系数 k_2 是硅与四乙氧基硅烷的分子量之比[硅的分子量/四乙氧基硅烷的分子量]。在此, $k_1 = 0.171$ 且 $k_2 = 0.135$,它们是经过试验验证的。

[0125] 将醇供应到反应器中,然后在 10 分钟的初始反应诱导期后开始合成反应。在前 90 分钟反应速率提高,然后在三乙氧基硅烷水平达到 400g/h 时稳定(参见图 1 中实施例 3 的曲线)。因为在供应醇后 250 分钟在反应产物上开始产生大量气泡,反应强制停止。将 290g 硅 580g 溶剂 THERMINOL[®] 66 的液体悬浮液连续供应到反应器中。附加地向其中供应溶剂,然后增加反应器中接触物质的量,其是产生气泡的原因。对于 250 分钟的反应过程,获得 1600g 三乙氧基硅烷和 120g 四乙氧基硅烷。三乙氧基硅烷的选择性为 93%。

[0126] 实施例 4

[0127] 以与实施例 3 相同的方式进行试验,但基本区别在于在反应环境中积累的杂质根据所提出的方法通过从反应容积中经过安装在反应器主体中的陶瓷膜过滤器连续排放溶剂而被连续纯化。其中溶解有杂质的溶剂被收集在收集容器中,被再生并再次使用。在薄膜的背面形成 10mbar 的真空,以通过陶瓷膜过滤器实施过滤。通过所述陶瓷膜将溶剂从反应器中连续排放,且根据方程式 1 确定的量为 2mSi,相当于作为液体悬浮液供应到反应器中的溶剂的量。通过这样做,反应器容积中接触物质的组分和接触物质的水平可以保持恒定。用收集的样品的量进行调节接触物质的成分,并通过测试窗口直观调节反应器容积中接触物质的水平。醇供应到反应器之后,在 10 分钟的初始反应诱导期后开始合成反应,反应速率在前 60 分钟快速增加,然后缓慢增加直到 120 分钟,然后速率稳定在 420g/h-450g/h 的三乙氧基硅烷水平(参见图 1 中实施例 4 的曲线)。在由 600g 硅和 1200g 溶剂 THERMINOL[®] 66 组成的液体悬浮液连续供应到反应器中 500 分钟时,获得 3380g 三乙氧基硅烷和 141g 四乙氧基硅烷。三乙氧基硅烷的选择性达到 96%。

[0128] 根据实施例 1-4 的结果示于下表 1 中。

[0129] [表 1]

[0130]

实施例	硅粉碎方法	供应醇之后的反应开始 时间(诱导期) (分钟)	运作过程			结果		
			供应		得到	三乙氧基 硅烷的量 (g)	四乙氧基 硅烷的量 (g)	三乙氧基硅烷 的选择性 (%)
			硅 (g)	溶剂 (g)	溶剂 (g)			
1	干式	150	-	-	-	1435	614	70
2	溶剂环境中的湿式	10	-	-	-	1635	105	93
3	溶剂环境中的湿式	9	290	580	-	1600	120	94
4	溶剂环境中的湿式	10	600	1200	1200	3380	141	96

[0131] 实施例 5

[0132] 以与实施例 4 相同的方式进行试验,但是基本区别在于硅金属的颗粒尺寸为 100 μm 或以上。

[0133] 实施例 6

[0134] 以与实施例 4 相同的方式进行试验,但是基本区别在于硅金属的颗粒尺寸为 30 μm 或以下。

[0135] 通过将实施例 4 获得指标与实施例 5 和 6 中得到的这些指标的进行比较,将工艺过程的生产率和选择性示于下表 2 中。

[0136] [表 2]

[0137]

	实施例 5	实施例 4	实施例 6
过程参数	100 μm 或以上的颗粒尺寸	30 μm -100 μm 的颗粒尺寸	30 μm 或以下的颗粒尺寸
过程产生能力	47%	100%	105%
三乙氧基硅烷的选择性	92%	97%	93%
过滤期间的硅损失	1%或以下	1%或以下	30%或以上

[0138] 实施例 7

[0139] 根据实施例 4 进行制备,然后将 875g 纯化到其纯度变为 99.999% 的三乙氧基硅烷放入容积为 5L 的反应器中。在反应器中预先放入乙醇钠在四乙氧基硅烷中的溶液。所述催化剂溶液含有 68g 由 Sigma-Aldrich 制备的市购乙醇钠和 680g 四乙氧基硅烷。反应物质的温度为 50°C。由于三乙氧基硅烷的催化歧化反应,制备的甲硅烷气体从反应器上部排放并在收集容器中用液氮冷凝。每 10 分钟从反应器收集样品,然后通过气相色谱分析反应物质的组分。150 分钟后三乙氧基硅烷向甲硅烷的转化率为 95%。

[0140] 实施例 8

[0141] 以与实施例 7 相同的方式进行试验,但是基本区别在于在惰性气体气氛下直接制备的乙醇钠在合成过程前即刻用作催化剂。当在催化剂制备过程中使用纯度为 99.99% 或以下的金属钠时,金属钠缓慢溶解在无水乙醇中并以比化学计量高 5 倍的量收集。钠完全溶解在所述溶液中并接着向其中加入 680g 四乙氧基硅烷,且之后,从所述溶液中分离出乙醇并将分离之后立即直接制备的乙醇钠在四乙氧基硅烷中的溶液引入到用于合成甲硅烷的反应器中。在进行色谱分析 30 分钟后三乙氧基硅烷的峰消失,因此证实了三乙氧基硅烷向甲硅烷的转化率为 100%。

[0142] 实施例 9

[0143] 以与实施例 8 相同的方式进行试验,但是基本区别在于甲硅烷的合成过程在 30°C 温度下进行。30 分钟后,三乙氧基硅烷向甲硅烷的转化率达到 99% 或更高。

[0144] 实施例 10

[0145] 以与实施例 8 相同的方式进行试验,但是基本区别在于合成过程在 0°C 温度下进行,其确保了在反应器的通风墙上的液氮。30 分钟后,三乙氧基硅烷向甲硅烷的转化率达到 95% 或更高。

[0146] 实施例 7-10 的结果示于下表 3 中。

[0147] [表 3]

[0148]

实施例	催化剂	温度 (°C)	反应时间 (分钟)	三乙氧基硅烷的转化率
7	乙醇钠, 来自 Sigma-Aldrich	50	150	95%
8	制备的乙醇钠	50	30	100%
9	制备的乙醇钠	30	30	>99%
10	制备的乙醇钠	0	90	>95%

[0149] 实施例 11

[0150] 以与实施例 8 相同的方式进行试验,但是三乙氧基硅烷以 2,000mL/h 的恒定速率

使用计量泵（数字计量泵）GRUNDFOS® DME60-10AR 供应到反应器中。通过气相色谱仪测试反应器样品，结果是，反应物质中三乙氧基硅烷的含量维持在 $\pm 5\%$ 的范围。在收集容器中连续收集甲硅烷气体，并在用液氮冷却的收集容器壁上冷凝甲硅烷气体。在反应器出口处，允许甲硅烷气体通过吸附剂，并因此从中分离出乙氧基硅烷蒸气。将冷却到 -140°C 或以下的三乙氧基硅烷转移到使用吸附剂对已经在收集容器中的液相中的甲硅烷进行纯化的地方。与吸附剂的接触时间为 15 分钟。之后通过相分离在 -80°C 温度下将甲硅烷与三乙氧基硅烷分离。

[0151] 由于实施例中的上述试验，图 1 和表 1-3 证实了下面的结果。

[0152] a) 当硅在空气气氛中粉碎时（干式，见实施例 1 和图 1 中实施例 1 的曲线），不可避免地产生了实施例 1 中的长达 150 分钟的诱导期。此外，三乙氧基硅烷的选择性未能超过 74% 且从向反应器供应无水乙醇时的时刻开始 260 分钟反应完全终止，并由此具有对反应持续时间的限制。

[0153] b) 在包括以湿法制备硅的所建议的方法（湿式，见实施例 2 和图 1 中的实施例 2 的曲线）的情况下，换言之，当硅在液体环境中粉碎而不与大气接触且所述液体悬浮液立即作为溶剂应用于烷氧基硅烷的合成时，诱导期降低至少 15 倍且三乙氧基硅烷的选择性确保在最大 93% 的水平。

[0154] c) 当所述原料以湿法制备时，就是说，硅根据如下方法粉碎时（湿式，见实施例 3 和图 1 中实施例 3 的曲线）：所述方法提出了两种特征：硅在溶剂环境中粉碎成粉末并通过以方程式 1 的量连续地向反应器供应硅与溶剂的混合物确保所述连续过程的活化，诱导期降低 15 倍或以上，且三乙氧基硅烷的过程选择性增加至 94%。特意使实施例 3 的制备过程停滞（见图 1 中实施例 3 的曲线），因为在特意使反应停滞时（不是反应终止时），速率足够高至为最大的 400g/h 的水平。为什么使所述过程停滞的原因如上所述，且该原因在实施例 4 中完全不被考虑。

[0155] d) 当同时应用在根据本发明提出的制备方法的技术方案（权利要求 1）中明确描述的本发明的三个特征时，就是说，当在液体环境中实施粉碎硅的过程时，向反应器连续地供应预定量的在本发明的方法中明确描述的所制备的液体悬浮液，并通过以类似于作为初始液体悬浮液的组额外供应到反应器中的溶剂量的量连续从反应器中排放所述溶剂而从反应器中除去积累的杂质，同时保持供应的溶剂的量并进行纯化，结果如实施例 4 所示，得到表 1 和图 1 中实施例 4 的曲线。

[0156] 结果总结如下。

[0157] - 诱导期降低至少 15 倍或更多。

[0158] - 确保主要产物三乙氧基硅烷的过程选择性为 96% 的水平。

[0159] - 可以通过保持高且稳定的反应速率的连续过程实施合成过程。

[0160] e) 从表 2 中明确描述的结果可以看出，根据本发明的方法 $30\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸对于三乙氧基硅烷合成过程是最佳的。

[0161] f) 当用如在实施例 4 的条件下制备的催化剂进行所述实验时，从实施例 7-10 中可见，确保了下面的作用

[0162] - 通过减少与试剂接触时间，所述技术过程的生产率增长 5 倍或更多。

[0163] - 三乙氧基硅烷向甲硅烷的转化率达到最大值。

[0164] g) 最后,当如实施例 11 根据本发明中提到的方法的本发明的全部特征被同时实施时,可以作为连续过程进行甲硅烷的合成,所述连续过程保持了高而稳定的合成速率。

[0165] 如上所述,本发明中提出的技术方案和实施方案是解决本发明的主要技术问题的必要和充分的条件。在实施方案中作为优选的技术明确描述的条件更加容易和优选地实施了根据所提出的方法的技术方案,并优化了性能条件。如通过实验所证明的,根据本发明提出的制备方法具有优异的工作性能,且当适当地使用已知的技术方式时,在实验室条件下以及在工业规模上都具有充分的可行性。

[0166] 另外,具有的作用是可以简化和提高制备甲硅烷的方法,同时确保可持续性、可操作性、生产率和稳定性。

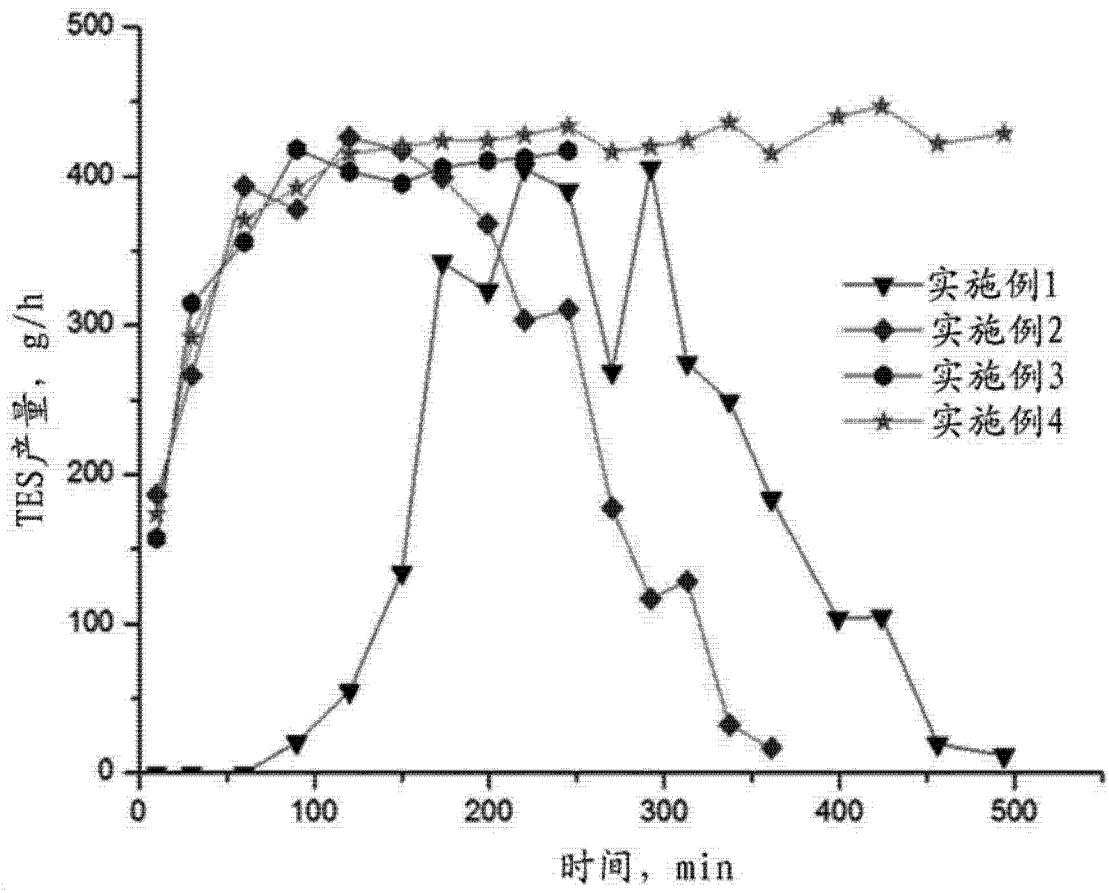


图 1