

# NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 催化甲基三氯硅烷歧化反应性能

徐文媛, 王利伟, 万欢欢, 方智利

(华东交通大学 理学院, 江西 南昌 330013)

**摘 要:** 使用浸渍法将复盐 NaAlCl<sub>4</sub> 负载在 ZSM-5 表面, 对比使用不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛作为载体, 同时变化温度, 综合研究不同催化剂对歧化生成二甲基二氯硅烷的影响. 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、气相色谱仪 (GC)、电子扫描电镜 (SEM)、比表面测试 (BET)、NH<sub>3</sub> 吸附-脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 等对其进行表征. 结果表明: 低温时反应为表面控制, 高温时为活化控制. 当温度为 373 K, 负载比例为 4%, 硅铝比为 38 时, 催化剂活性达到最佳, 产率为 57.9%.

**关键词:** ZSM-5 分子筛; 二甲基二氯硅烷; 歧化催化

**中图分类号:** TQ032.4

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2015.05.006

## 0 引言

有机硅作为一种新型高科技材料, 被广泛应用于电子、电器、航空、航天、建筑、纺织、医药、等领域, 成为国民经济发展和人民生活水平提高不可或缺的新材料. 有机氯硅烷单体是整个有机硅化学的支柱, 其中绝大多数材料都含有由二甲基二氯硅烷所制得的聚硅氧烷, 如果引入其他基团、如苯基、乙烯基、氯苯基以及氟烷基等, 可衍生出一系列性能各异的有机硅聚合物<sup>[1]</sup>.

有机硅行业自上世纪八十年代起至今一直快速发展, 有机硅高聚物产品种类繁多, 但是其合成使用单体中最重要的是二甲基二氯硅烷, 简称二甲. 二甲是有机硅工业的基础和支柱<sup>[2-4]</sup>, 主要合成方法有: 直接合成法<sup>[5]</sup>、缩合法、格氏试剂法和歧化法<sup>[6]</sup>. 而工业上生产制备二甲基二氯硅烷时, 分离困难<sup>[7]</sup>, 伴随着大量副产物如有机硅高沸物以及低沸物. 由于国内技术水平较低且产品市场局限性, 因此市场需求量不能消耗每年过量的一甲<sup>[8]</sup>. 前期研究表明: NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 分子筛有较好的催化活性<sup>[9]</sup>, 进行了掺杂稀土元素的实验, 但并未对该复盐的制备和不同硅铝比的载体进行探索. 另外, 固体催化剂具有环境友好、反应条件温和、选择性高等特点而备受关注<sup>[10]</sup>. 笔者

尝试使用歧化催化一甲生成经济价值较高的二甲, 不但解决了环境问题, 同时增加了经济效益. 为了找到效果更好的催化剂, 笔者将此二者组合, 分别考察了 NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 复盐催化剂在不同 Si/Al 比、不同 NaCl 负载量及在不同温度下的催化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

DHG202-00 型电热鼓风恒温干燥箱 (上海光地仪器设备有限公司)、D8ADVANCE 型 (XRD) (德国 Bruker 公司)、GC2000 型气相色谱仪 (山东滕海)、N2000 型色谱信号处理器 (浙江大学)、FUR-1100-W 型不锈钢单段式高温炉 (浙江泛泰)、SV-A-10A 型箱式电阻炉 (上海雷韵试验仪器制造有限公司)、FEI Quanta 200 型电子扫描电镜 (SEM) (荷兰 FEI 公司)、吸附分析仪 (BET) (贝士德仪器科技有限公司 3H-2000PS2)、Finesorb3010 型化学吸附仪 (浙江泛泰仪器公司).

无水 AlCl<sub>3</sub>、NaCl、CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O、LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O、二甲苯均为分析纯; ZSM-5 购于南开大学催化剂厂; 一甲和三甲购于江西星火化工厂.

收稿日期: 2015-05-17; 修订日期: 2015-07-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21163005); 江西省自然科学基金资助项目 (20132BAB203013)

作者简介: 徐文媛 (1970—), 女, 江西南昌人, 华东交通大学教授, 博士, 主要从事工业催化, 量子化学研究, E-mail: xwyktz@163.com.

## 1.2 催化剂制备

不同负载比例  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化剂制备: 选用  $\text{Si}/\text{Al}$  为 38 的 ZSM-5 分子筛作为载体, 制备催化剂. 取一定量的 ZSM-5 分子筛, 浸渍在  $\text{NaCl}$  溶液中, 之后  $150\text{ }^\circ\text{C}$  将其烘干, 所负载  $\text{NaCl}$  的质量分数分别为 1%、2%、4%、5%. 按  $\text{Na}/\text{Al}$  质量比为 1:2 的标准, 取无水氯化铝与负载后的 ZSM-5 混合, 装入自制聚四氟乙烯棒中密封. 在  $220\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 放入马弗炉煅烧 16 h 后, 冷却得到不同负载比例的催化剂分别记为 Cat-1%、Cat-2%、Cat-4%、Cat-5%.

不同  $\text{Si}/\text{Al}$  的  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化剂制备: 按照载体质量分数 4% 的负载比例, 配置  $\text{NaCl}$  溶液, 取  $\text{Si}/\text{Al} = 38、50、80$  的 ZSM-5 分子筛浸渍在其中, 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  烘干后与无水  $\text{AlCl}_3$  混合, 放入自制的聚四氟乙烯棒中. 并置于马弗炉中升温至  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , 使载体在  $\text{AlCl}_3$  蒸汽下负载 16 h, 冷却后即得到催化剂. 其中  $m(\text{ZSM-5}) : m(\text{NaCl}) = 25:1$ ,  $n(\text{NaCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:2$ . 样品分别标记为 Cat-38、Cat-50、Cat-80. 图 1 为催化剂的制备流程示意图.

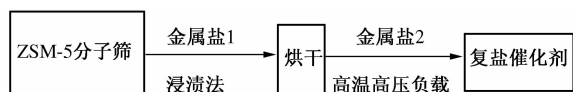
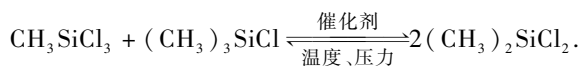


图 1 催化剂制备流程

Fig. 1 The preparation routes of catalysts

## 1.3 歧化反应过程

歧化法又称再分配法, 是指将不同的硅烷放入一定的催化剂条件下取代基进行再分配, 生成新的有机卤硅烷的方法. 歧化法又可分为低压歧化法(反应压力小于 3 MPa)和高压歧化法(反应压力一般在 3 ~ 10 MPa 之间). 相关反应方程式如下所示:



笔者采用  $\text{Si}/\text{Al} = 38$  的 ZSM-5 分子筛作为载体, 负载 4% 的  $\text{NaCl}$ , 制成  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  复盐催化剂, 取 0.7 g, 加入歧化制备二甲的反应装置中, 进行反应. 使用脉冲进样, 反应样品为一甲和三甲混合物(物质的量比例为 1:1), 反应物在汽化室汽化后, 在载气  $\text{H}_2$  的带动下, 进入催化剂所在的反应釜中, 控制反应釜的温度为 375 K, 催化歧化反应后的产物随着载气通过 OV-210 柱子分离, 并使用检测器检测其催化活性, 对负载比例不同的催化剂的催化活性分别进行考察. 生成目标产

物二甲, 产率为 57.9%.

## 1.4 歧化产物的检测

歧化产物检测: 将反应仪器与气相色谱连接起来, 利用气相色谱的进样室汽化反应物后进入反应釜中, 反应后的产物随着载体的带动进入色谱进行检测分析, 对气相色谱的参数设置如下: 不锈钢管色谱柱, 长 3 m, 外径 4 mm, 内径 3 mm; 固定液 OV-210; 担体 chromosorb P-AW; TCD 检测器, 柱温:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 进样器温:  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 检测器温度:  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 载气:  $\text{H}_2$ , 载气流速:  $40\text{ mL}/\text{min}$ , 桥电流:  $120\text{ mA}$ , 进样量为 3 ~ 5  $\mu\text{L}$ .

## 1.5 催化剂的表征

通过采用荷兰 FEI 公司的 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的晶体结构和组成成分进行表征.

采用贝士德仪器科技(北京)有限公司的 3H-2000PS2 型吸附分析仪对样品孔结构进行测定. 实验操作条件: 样品于  $250\text{ }^\circ\text{C}$  真空脱气处理 5 h, 以高纯  $\text{N}_2$  做吸附质, 在 77 K 温度下进行吸附, 样品孔径分布由 BJH 法和 T-Plot 法对脱附等温曲线处理计算所得, 使用 BET 法计算可以得到比表面积.

采用浙江泛泰仪器公司 Finesorb3010 化学吸附仪对样品酸性进行定量的测定. 实验操作条件: TCD 检测器, 检测器温  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 桥电流 80 mA, 催化剂在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  下流速为  $20\text{ mL}/\text{min}$   $\text{C}_2\text{-He}$  气吹扫预处理 185 min 后换  $\text{NH}_3$  吸附 30 min, 吸附饱和后  $\text{C}_2\text{-He}$  吹扫 30 min 吹走表面残留  $\text{NH}_3$ , 以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率进行程序升温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$  脱附 88 min.

## 2 分析与讨论

### 2.1 X 射线衍射仪(XRD)

图 2 为分子筛的 XRD 谱图. 比较图中的 (a) 和 (b), 发现  $\text{NaCl}$  的衍射峰的积分强度均有所下降, 并产生了新峰, 说明  $\text{NaCl}$  与  $\text{AlCl}_3$  作用, 致使  $\text{NaCl}$  被消耗, 并生成了复盐  $\text{NaAlCl}_4$  [10].

### 2.2 电子扫描电镜(SEM)

图 3 为扫描电镜图. 图中 (b) 是以 (a) 作为载体所进行的负载. 可以看出表面有一些成微小并且凸起的、分散较好的、成小粒状的块状物质, 呈均匀紧密排列状, 即为  $\text{NaCl}$ . (c) 是以 (b) 作为载体所进行的  $\text{AlCl}_3$  负载. 看出其表面有成块状的固体凸出, 这是因为形成了复盐  $\text{NaAlCl}_4$ . 不仅增加了催化剂的有效比表面积, 也释放出更多的活

性位点,进而增加了催化剂的效率.

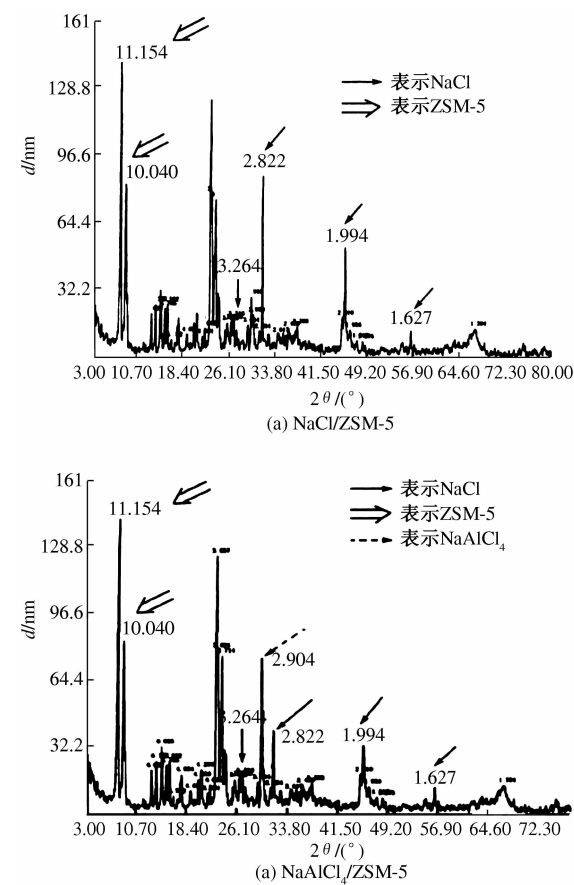


图 2 NaCl/ZSM-5 分子筛和 NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图<sup>[11]</sup>

Fig.2 XRD patterns of NaCl/ZSM-5 zeolite and NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 zeolite<sup>[11]</sup>

2.3 NaAlCl<sub>4</sub> 负载量的影响

据表 1 可知,负载不同比例的 NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM

催化性能. 纵观所有温度范围, Cat-4% > Cat-2% > Cat-1% (Cat-5%). 这是因为活性组分越多发生歧化反应位点越多,从而活性增大. 而 Cat-5% 的活性不佳,可能是因为活性组分太多堵塞了孔道,反而导致反应活性面下降所致. 其中, Cat-4%、Cat-2%、Cat-1% 的变化趋势类同,随温度升高先下降后上升;而 Cat-5% 随温度的升高,二甲含量先上升后下降,从酸量和活性双重角度考虑,选择最佳温度为 373 K. 在 373 K 时,催化活性顺序为 Cat-4% > Cat-2% > Cat-1% > Cat-5%. 其中,负载比例为 4% 时,二甲产率最好,达到 57.9%. 目标产物产率与反应物转化率也是成正比的,符合实验结果.

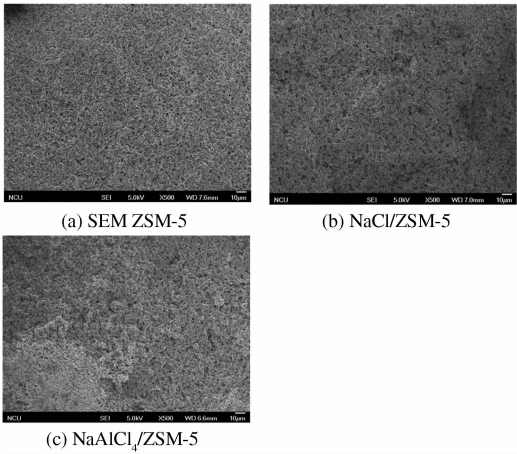


图 3 ZSM-5,NaCl/ZSM-5 和 NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 的扫描电镜图

Fig.3 SEM figures of ZSM-5,NaCl/ZSM-5 and NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5

表 1 不同 NaAlCl<sub>4</sub> 负载量在不同温度下二甲产率和反应物转化率

Tab.1 The yields of of catalysts with different NaAlCl <sub>4</sub> at different temperatures									%
实验组	373 K			423 K			473 K		
	二甲	一甲	三甲	二甲	一甲	三甲	二甲	一甲	三甲
Cat-1%	45.20	47.71	48.34	37.29	39.53	41.21	36.53	38.73	40.43
Cat-2%	53.76	54.21	57.91	45.12	48.80	48.12	43.38	45.19	48.32
Cat-4%	57.90	59.79	61.02	56.21	58.37	60.31	52.16	55.08	54.94
Cat-5%	31.28	34.68	35.57	29.89	31.38	33.63	42.98	44.97	46.15

注:该节反应其它条件 Si/Al = 38;n(一甲):n(三甲) = 1:1.

2.4 Si/Al 比的影响

在载气带动下反应物(每次进样 3~5 μL)通过脉冲进样在汽化室汽化后,进入反应釜中在特定温度下进行催化歧化反应,最终产物经过色谱柱分析,再通过 TCD 检测器,测得产物及其相应含量.制备了硅铝比分别为 38,50 和 80 的样品,各样品在不同温度的活性如表 2 所示.

在温度为 373 K 时,Cat-38 活性最佳,Cat-50 次之.而 Cat-80 在 473 K 时效果最好,其随温度变化活性变化不大,与 373 K 二甲产率的差距小于 3%.在低温时,催化剂的活性大小为 Cat-38 > Cat-50 > Cat-80,在高温时催化剂的活性大小为 Cat-38 > Cat-80 > Cat-50.从节能和活性双重角度考虑,效果最好的 Si/Al 为 38,反应温度为 373 K.

表 2 不同硅铝比催化剂在不同温度下二甲产率和反应物转化率  
Tab.2 The yields of catalysts with different Si/Al at different temperature

实验组	373 K			423 K			473 K		
	二甲	一甲	三甲	二甲	一甲	三甲	二甲	一甲	三甲
Cat-38	57.90	59.28	61.45	56.73	59.63	59.96	50.09	56.93	59.16
Cat-50	51.26	54.08	56.03	48.21	51.88	52.36	37.24	39.77	39.73
Cat-80	42.32	44.60	45.88	44.76	48.96	50.91	45.09	47.14	49.04

注:该节反应其它条件 NaCl 负载量为 4% ; $n$ (一甲): $n$ (三甲) = 1: 1.

表 2 中看出目标产物的收率与起始反应物转化率是成正比的,也进一步证实实验结果的可靠性.

2.5 BET 测试结果

由表 3 可知,不同硅铝比的  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化剂的比表面大小为:Cat-38 > Cat-50 > Cat-80,较大的比表面积可以增加反应物与催化剂的接触面积,这与三者低温时的二甲产率,也就是催化活性呈正相关.这很可能是在低温时属于表面控制,因此比表面越大活性越好.而在高温时,Cat-80 活性高于 Cat-50,可能是酸性位起到主要控制作用.于是下文做了  $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ,以进一步探明影响因素.表中,还可看出 Cat-80 的平均孔体积远远大于其它两组,较大的孔体积更有利于在高温时为反应提供足够的空间,这也是影响活性的因素之一.

表 3 不同硅铝比的  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化剂的表面结构性性质 BET 和孔径大小的数据分布

实验组	比表面测试	孔径测试	
	表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
Cat-38	277.146 3	0.115 85	0.52
Cat-50	262.407 6	0.100 02	0.51
Cat-80	179.490 3	0.651 10	0.52

2.6  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  测试结果

不同硅铝比  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化剂的  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  如图 4,载体的总酸量影响催化剂的活性,较高的总酸量使催化剂具有较高的活性<sup>[12]</sup>.

对 Cat-38、Cat-80 和 Cat-50 脱附曲线进行积分所得面积分别为 69 768. 295, 64 118. 35, 61 008. 66. 在氨气程序升温脱附过程中,脱附面积越大表示其酸性越大,因此可知,不同硅铝比催化剂的酸性排列顺序为: Cat-38 > Cat-50 > Cat-80. 根据 BET 和  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  的结果,便可解释表 2 的数据. 在低温时属于表面控制,因此比表面越大活性越好;而在高温阶段,反应变为活性控

制,酸性越强,活性越高.

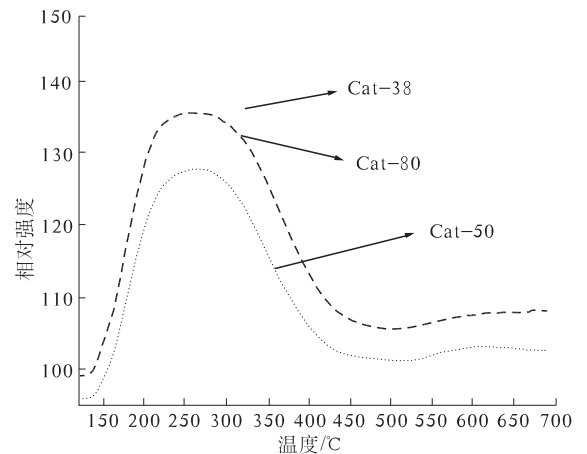


图 4 不同硅铝比  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化剂的  $\text{NH}_3\text{-TPD}$   
Fig. 4 The  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  of  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  catalysts with different Si/Al ratios

3 结论

(1)用浸渍法将复盐  $\text{NaAlCl}_4$  负载在 ZSM-5 表面,改变其负载比,硅铝比制成一系列  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化剂,对其表征并进行活性分析.随着负载比例的改变,结果表明活性顺序为 Cat-4% > Cat-2% > Cat-1% (Cat-5%). 其中,Cat-4% 在 373 K 时,二甲产率最大,可以达到 57.9%.

(2)将制备好的催化剂用于歧化反应,结果表明在低温时属于表面控制,而在高温时为活化控制.低温时催化剂活性顺序为 Cat-38 > Cat-50 > Cat-80,高温时催化活性顺序为 Cat-38 > Cat-80 > Cat-50.

综合来看,当温度为 373 K,负载比例为 4%,硅铝比为 38 时,二甲产率最好,达到 57.9%.

参考文献:

[1] 杨雄发,伍川,董红,等. LED 封装用有机硅材料的研究进展[J]. 有机硅材料,2009,23(1): 47-50.  
[2] WANG Chao, LIU Tong, HUANG Yun-long, et al. Promoter effects of Zn and Sn in the direct synthesis of methylchlorosilanes [J]. Industrial & Engineering

- Chemistry Research, 2013, 52(15):5282 – 5286.
- [3] TIAN Lu-lu, WANG Jia-jun, GU Xue-ping, et al. Advances in synthetic technology of organosilicon monomer [J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(12):23 – 26.
- [4] GOERL U D, HUNSCHE A, MUELLER A, et al. Investigations into the silane reaction system [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(4): 608 – 623.
- [5] 刘奇英,苗刚,黄颜峰. 浅谈甲基氯硅烷生产中的节能措施[J]. 有机硅材料, 2015, 29(1): 52 – 56.
- [6] FLEDNER K, GRAPE W. Process for the preparation of dimethyldichlorosilane [P]. US: 4552973, 1985.
- [7] 孙建阳,孔令启,张传国. 国内甲基氯硅烷分离技术现状及改进方法[J]. 有机硅材料, 2015, 29(1): 47 – 51.
- [8] 付琼. 改性 MCM-41 催化剂甲基三氯硅烷制备二甲基二氯硅烷的研究 [D]. 南昌:南昌大学化学学院, 2012.
- [9] 徐文媛,郝伟,钟昀,等. NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 分子筛催化剂的改性研究——对有机硅单体一甲和三甲歧化反应的影响 [J]. 浙江大学学报:理学版, 2010, 37(1): 72 – 75.
- [10] 孙培勤,赵世强,常春,等. 固体酸 USY 催化纤维素生成乙酰丙酸乙酯的实验研究[J]. 郑州大学学报:工学版, 2014, 35(3): 21 – 26.
- [11] 徐文媛,刘显亮,陈丽萍,等. M1 和 M3 的歧化反应—ZSM-5 系列催化剂效果对比及其理论解释 [J]. 浙江大学学报:理学版, 2009, 36(1): 74 – 79.
- [12] 陈宜假,朱阳阳,徐军,等. 分子筛的酸性对正十二烷烃临氢异构化的影响[J]. 郑州大学学报:工学版, 2013, 34(5): 121 – 124.
- [8] 付琼. 改性 MCM-41 催化剂甲基三氯硅烷制备二甲

## Study on the NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5 Catalysts by Redistributing Methyltrichlorosilane

XU Wen-yuan, WANG Li-wei, WAN Huan-huan, FANG Zhi-li

(College of Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** ZSM-5 zeolite with different Si/Al ratios was selected as catalyst carrier and the salt of the NaAlCl<sub>4</sub> as the surface load. The catalytic performance with different Si/Al ratios at different temperatures was compared to investigate the effects of Si/Al ratio. Commonly used, the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), GC, scanning electron microscope (SEM), BET and NH<sub>3</sub>-TPD and so on. The catalyst which Si/Al ratio was 38 had the greatest acidity and was the most active one. The results showed that the catalytic activity depended on the surface area at low temperature, while at high temperature depended on the activation sites. When Si/Al ratio was 38, at 373 K, Cat-4% showed the best catalytic effect, of which yield of dichlorodimethylsilane was 57.9%.

**Key words:** ZSM-5 zeolite; dichlorodimethylsilane; catalytic redistribution