

直接合成三烷氧基硅烷铜系催化剂的研究现状

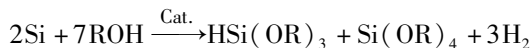
胡华明, 胡文斌, 李凤仪¹⁾

(南昌大学 化学系, 江西 南昌 330047)

关键词: 三烷氧基硅烷; 直接合成; 铜系催化剂

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

三烷氧基硅烷($\text{HSi}(\text{OR})_3$)既含有可水解的 Si-OR 键, 又具有活泼的 Si-H 键. 其中, Si-OR 键通过水解缩合可转化成聚硅氧烷, 与格氏试剂反应可生成烷氧基硅烷; Si-H 键在铂系催化剂作用下, 可与一系列含不饱和基的化合物发生氢硅化加成反应, 得到各种碳官能硅烷、硅氧烷及硅基改性有机聚合物^[1], 具有重要的应用价值. 在工业上, 除意大利的 Witco 公司外, 三烷氧基硅烷是先生产三氯硅烷再用它和醇反应而得, 此工艺产生大量的



在此工艺中, 选用合适的催化剂极其重要. 我们介绍了用于直接合成三烷氧基硅烷铜系催化剂的研究结果, 并分析了硅粉与催化剂预处理、反应条件及其机理.

1 铜系催化剂

元素周期表中常见的金属及其重要的氯化物或氧化物几乎均已被试验过, 然而, 经典的铜体系化合物仍是最有效最普遍使用的催化剂. 刘绍文^[2]等在工艺研究中, 选用了大量的过渡金属及化合物作催化剂, 经筛选认为铜系催化剂效果比较明显. 铜系催化剂主要包括含卤铜催化剂、氧化铜、氢氧化铜及有机铜盐催化剂.

1.1 含卤铜催化剂

1.1.1 CuCl 或 CuCl_2 最早使用 CuCl 催化剂的是 Rochow E G^[3], 他以氯化亚铜为催化剂, 在温度为 533 ~ 553 K 下, 硅粉与甲醇反应时, 三甲氧基硅烷选择性为 56%. 当与乙醇反应时, 三乙氧基硅烷选择性为 80%. Hissashi M 等^[4]介绍用多环芳

氯化氢, 腐蚀设备, 污染环境, 成本较高, 而且产物分离提纯较困难, 造成巨大的环境压力; 采用直接法合成三烷氧基硅烷则简单的多, 它通过铜系催化剂由醇类和硅粉直接生成三烷氧基硅烷. 该方法相对于传统工艺反应步骤少, 环境友好, 生产成本低. 时至今日, 直接法合成三烷氧基硅烷的研究国内外一直是个热点, 陆续有相关专利文献报道. 直接法反应方程式为:

烃作溶剂, 以 CuCl 为催化剂与乙醇反应, 但需添加 HF. 欧洲专利如 EP280517^[5]使用 CuCl_2 作催化剂, 反应前硅粉用氯甲烷活化, 硅粉的转化率可达 81%, 三甲氧基硅烷的选择性 88%, 但是, 合成三乙氧基硅烷时, 硅粉的转化率只有 60%, 三乙氧基硅烷的选择性为 78%; 日本的 Eiichi S^[6]等连续报道他们在固定床上以 CuCl 为催化剂, 以硅和甲醇、乙醇、1-丙醇和 1-丁醇反应的规律和结果. 他们发现三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷的生成速度随硅粉和 CuCl 催化剂混合物预处理温度变化明显. 文献[7]介绍以 CuCl 为催化剂, 以十二烷基苯为溶剂, 反应温度为 493 K 下合成三甲氧基硅烷, 特别提出要控制硅粉的粒度小于 100 μm , 醇中的水分通过精馏等方法除去. 文献[8]介绍以 CuCl 作催化剂, 硅粉的转化率可达到 80%, 三烷氧基硅烷的选择性达到 86%; 文献[9]报道以 CuCl 作催化剂, 硅粉的转化率 90%, 三烷氧基含氢硅烷的选择性为 88%. JP10-182661^[10]以 CuCl 为催化剂, 使用分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$ 的化合物为溶剂, 在 493 K 下反应, 三

收稿日期: 2006-02-16; 修回日期: 2006-06-06.

作者简介: 胡华明, 男, 生于 1979 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 0791-3969514, E-mail: fy-li@sohu.com.

烷氧基硅烷的选择性可达到90%~96%,硅的转化率达85%;与此同时他们还进行了不用氢气对硅粉和催化剂的预处理的实验,结果发现,如果合成三甲氧基硅烷,会造成三甲氧基硅烷的收率下降. JP62-286992^[11]、JP63-027493^[12]介绍在高压及搅拌下、以CuCl等为催化剂,以十二烷基苯为溶剂,合成三甲氧基硅烷,硅粉的转化率为93%,三甲氧基硅烷的选择性为78%. 文献[12]在液相中使用复合催化剂减少产物中的氯含量进行了探索,发现氯化亚铜中加入氧化铜,三甲氧基硅烷选择性大于92%,并且所得产物中含卤素仅为0.1~2000 ppm. 文献[13~15]也是以CuCl为催化剂合成三烷氧基硅烷的,文献[13]使用氢化三苯为溶剂,反应温度513 K,反应结束后硅转化率为89%,三甲氧基硅烷的选择性为87%;文献[14]使用异石蜡油为溶剂,反应温度513 K,反应后硅转化率86%,三甲氧基硅烷的选择性为87%;文献[15]报道在反应体系中加入冠醚在较高温度下反应,提高了反应速度和选择性. 文献[16]中介绍使用二苯醚有利于三烷氧基硅烷的生成. Nguyen等报道在CuCl催化剂中加入含氟化氢或它们的盐的化合物时^[17],可明显缩短诱导期,加快反应速度并使反应的生成物中主要是二烷氧基硅烷;Tsurahide等介绍了以CuCl为催化剂时加入卤代烃和缩醛对反应体系进行活化会使反应产物的选择性提高^[18]. Harada Katsuyoshi采用一种湿法制备氯化亚铜的工艺合成了三烷氧基硅烷,其制备的催化剂粒径小于2微米^[19]. JP3-44393报道了将CuCl在氨水中溶解后活性特别好^[20]. 文献[21]报道用流化床作反应器,不用悬浮剂,硅和乙醇反应,氯化亚铜配以氯乙烯作催化剂,先将硅粉和催化剂在723 K下处理5 h,再移入反应器中,在453 K下通入乙醇和氯乙烯反应18 h,使三乙氧基硅烷的选择性达到100%.

文献[22]在国内首次报道了以CuCl等为催化剂的直接法合成烷氧基硅烷的研究,将硅粉与铜催化剂 $[\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuCl}=2.86(\text{重量})]$ 混合物按Si:Cu=1:0.0556(重量)之比在503 K、氮气气氛下处理0.5 h,以此经预处理的混合物为催化剂、YD-132为溶剂、反应温度463 K,得到三甲氧基硅烷选择性92%,硅粉转化率96%的好结果. 郭示掀^[23]以分析纯CuCl为催化剂、混合目数(0.280~0.071 mm)硅粉、回收乙醇为原料,得到硅粉转化率99.81%,三乙氧基硅烷选择性超过90%的结果. 张墩

明等^[24~25]也用化学纯的氯化亚铜在浆式反应器合成了三甲氧基硅烷并取得了硅粉转化率达到60%、溶剂回收率50%~75%. 瞿晚星等还分别介绍美国Witco公司直接法合成三甲氧基硅烷的流程及特点^[26~27]. 贺深泽也用氯化亚铜进行了直接法合成三烷氧基硅烷的平推流反应器的实验,但未报道具体的数据^[28]. 刘绍文等^[2]用氯化亚铜、氯化铜以及铜粉的混合物作催化剂,几种价态的铜在硅粉混合物中的含量总和不低于0.1%~1.5%时,反应速度快,硅粉转化率接近100%,三乙氧基硅烷选择性大于95%. 胡文斌等^[29]也以CuCl为催化剂合成三乙氧基硅烷,取得了硅转化率99%,三乙氧基硅烷选择性约99%的结果. 文献[30]介绍以CuCl₂为催化剂合成三甲氧基硅烷,取得三乙氧基硅收率为12%的结果.

用氯化亚铜作催化剂具有活性大、预处理温度低、三烷氧基硅烷选择性好、硅粉转化率高等优点. 但是氯化亚铜也有它的局限性,如用氯化亚铜作催化剂在反应的过程中会产生氯化氢,这就需要抗腐蚀反应器和辅助设备. 氯化亚铜催化剂的使用以新制备的为最佳,原因是氯化亚铜放置时间过长与空气中的氧发生作用极易被氧化为高价铜而失去部分催化作用,影响产品收率. 此外,国外正在利用以非卤铜系化合物为催化剂直接合成高纯度的三烷氧基硅烷用于制备高科技产品如液晶、特种石英、合成陶瓷、新型半导体材料,而以CuCl为催化剂制备的三烷氧基硅烷还不适用于该领域^[31]. 因此采用非卤铜系化合物催化剂来合成三烷氧基硅烷是今后发展的方向.

1.1.2 氟铜盐 Alexandra Brand等人^[32]为了减少预处理步骤,开发出了一系列含氟酸铜盐催化剂,在反应之前不需要进行活化. 它们的催化效果较好,硅粉的转化率80%,三甲氧基硅烷的选择性91%. 文献[17]介绍了一种制备三烷氧基硅烷的方法. 该法用硅与氟化氢或金属氟化物的醇溶液反应. 但是所用的金属氟化物要能够氟化生成氟化氢. 该法硅粉的转化率与三烷氧基硅烷的选择性都比较高,但使用含氟化合物较贵,且毒性较大.

1.2 Cu(OH)₂、CuO

1.2.1 Cu(OH)₂ 美国专利US4727173^[33]报道了以Cu(OH)₂为催化剂、以十二烷基苯为溶剂,避免了使用CuCl为催化剂产生的问题,三甲氧基硅烷的选择性为84%. 然而由于三甲氧基硅烷的不稳

定,其选择性降为 50% ~ 60%. US5084590 介绍了以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为催化剂^[34],使用多级反应器串联合成三甲氧基硅烷,硅的转化率达到 99%、目的产物选择性达到 90%. 德国著名科学家 Alexandra Brand 等采用一种碳 10-14 的苯烷烃作溶剂^[35],用氢氧化铜为催化剂合成三甲氧基硅烷取得较大的成功,据他们的报道,他们合成时基本不用预处理,不需要诱导反应直接合成,硅粉转化率达到 70%,三甲氧基硅烷的选择性达到 91%;若以氯化亚铜作催化剂 553 K 反应时,则硅粉转化率达到 78%,三甲氧基硅烷的选择性达到 93 %. 胡文斌以制备的纳米 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为催化剂^[36],得到三乙氧基硅烷选择性约为 99% 的结果. 具体制法为:将一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 放入三口烧瓶中,升温搅拌,加入一定浓度沉淀剂,使溶液呈蓝色沉淀,然后加入一定量的表面活性剂,在搅拌加热下回流 2 h 得到灰白色沉淀物,趁热过滤并用蒸馏水洗涤数次,试样于真空烘箱 333 K 干燥 8 h 后取出,研碎,过筛即得到纳米氢氧化铜催化剂粉末. 但氢氧化铜会分解,在反应的过程中放出水,从而会使生成的三甲氧基硅烷与四甲氧基硅烷与水反应生成聚硅氧烷化合物. 影响硅粉生成三甲氧基硅烷的产率.

1.2.2 CuO 文献[37]报道以 CuO 为催化剂,催化剂用量占硅粉重量的 7% ~ 8%,反应温度 250 $^{\circ}\text{C}$,得到硅粉转化率 50%,三乙氧基硅烷选择性 57%. 胡文斌^[38]等以纳米 CuO 为催化剂合成三乙氧基硅烷,反应温度 483 K,催化剂用量占硅粉重量的 5%、目的产物选择性约为 99%. 具体制法为:将一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 放入三口烧瓶中,升温搅拌,用一定浓度的 NaOH 滴加并调制预先设定的 pH 值,加入一定量的表面活性剂,在搅拌加热下回流 1 h 得到黑褐色沉淀物,趁热过滤并用蒸馏水洗涤数次,试样于真空烘箱 333 K 干燥 3 h 以上,研碎,过筛即得到催化剂氧化铜粉末. 表 1 列出了以含氧铜化合物为催化剂的较好结果.

表 1 一些以氢氧化铜或氧化铜为催化剂的文献较好结果
Table 1 The good results of some documents using the catalyst of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ or CuO

Document	Catalyst	Product selectivity (%)
34	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	90
35	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	91
36	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	99
38	CuO	99

1.3 有机铜盐催化剂

1.3.1 双二乙基磷酸铜盐 Anderson Amos R 等最新报道他们采用双二乙基磷酸铜盐作催化剂^[39]、以烷氧基硅烷的副产物为溶剂合成三烷氧基硅烷,这也是一个独特新发明,较好的避免了溶剂对产物的影响. 比如,合成三乙氧基硅烷时,采用正硅酸乙酯作溶剂,这个溶剂本身就是合成的副产物,而且他们采用的催化剂在该溶剂中具有较好的溶解性,这样可以使得反应更好地进行,大大地缩短了催化剂预处理的时间. 他们取得了硅粉的转化率超过 80%,馏出物中三乙氧基硅烷含量较高,约 60%,三乙氧基硅烷选择性为 75%.

1.3.2 烷氧基铜催化剂 Monkiewica J 新近报道以新壬酸与氢氧化铜等反应合成烷氧基铜催化剂并用于合成三烷氧基硅烷取得成功^[40],这是一个新型催化剂,他们进行了间歇和连续的合成实验,得到硅粉转化率 82% ~ 90%,三烷氧基硅烷选择性 95% ~ 97%,催化剂的消耗约为所投入的硅粉重量的 3.5% 的好结果. Masaki 等在固定床上分别进行了乙酸铜、甲酸铜、邻苯二甲酸铜和草酸铜等为催化剂合成三甲氧基硅烷的试验^[41],其中乙酸铜效果最好,用于试验时的硅粉的转化率、三甲氧基硅烷的选择性分别为 82%、80%. 但如果以烷氧基金属钠盐等强碱为催化剂时,就很容易生成四烷氧基硅烷. 例如日本专利介绍,在甲醇钠存在下^[42],硅和甲醇于 413 K 反应 1 h,可得到 95% 的四甲氧基硅烷,而二烷氧基含氢硅烷及三烷氧基硅烷却没有明显生成. 文献[43]报道使用烷氧基铜作催化剂在固定床中合成烷氧基硅烷的情况,将硅粉(63 ~ 106 μm)用离子交换水洗净后和二甲氧基铜在氮气保护下处理 4 h 然后通入甲醇或乙醇,反应 4 h 后,硅粉的转化率为 21%,三甲氧基硅烷的选择性达到 91%. 若用二乙氧基铜作催化剂,同样条件下,硅粉转化率 28%,三甲氧基硅烷选择性达到 92%;若催化剂改为氯化亚铜,同样条件下硅粉转化率为

表 2 一些以烷氧基铜为催化剂的文献研究结果
Table 2 The results of some documents using the catalyst of $\text{Cu}(\text{OR})_2$

Document	Catalyst	Product selectivity (%)
40	$\text{Cu}(\text{OR})_2$	95 ~ 97
43	$\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$	91
43	$\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	98

13%,三甲氧基硅烷的选择性达到 98%;若将甲醇

改为乙醇并用二乙氧基铜作催化剂,硅粉转化率为20%,三乙氧基硅烷选择性达到98%。表2列出了以有机铜盐为催化剂的较好研究结果。

2 硅粉与催化剂混合物预处理

在直接法合成三烷氧基硅烷中,要对硅粉与催化剂混合物进行预处理,这可能是由于硅粉与催化剂混合物在高温下焙烧会生成有催化活性的硅铜合金。US2380997^[44]、US2473260^[45]、US3641077^[3]等介绍了在固定床、流化床或反应炉中,将氢通入温度673 K以上的含有1.5% (重量)铜的硅铜混合物中进行活化。但没有介绍有关在浆式法反应器中如何活化以及直接法合成反应的选择性、反应速度和硅铜介质的反应稳定性。

Mendicino F D 较详细研究了浆态反应器中以氢氧化铜为催化剂合成烷氧基硅烷的催化剂活化过程^[46],他认为活化是一个还原过程。文献[47]报道以氯化亚铜为催化剂合成三甲氧基硅烷,反应速率及产物的选择性主要取决于硅铜混合物的预处理条件,一般在惰性气氛中进行预处理如氦气、氮气。Lewis^[48]等提出在活化时,通入还原性气体如H₂、CO等去活化硅铜触体,能得到一个较稳定的反应速率。Ohta等^[5]用有机卤化物如CH₃Cl处理硅铜混合物能提高三甲氧基硅烷选择性和含量。新近,有人报道用微波对硅粉、氯化亚铜和氧化亚铜复合催化剂[Si: CuCl: Cu₂O = 100: 4: 3]混合物进行预处理^[49]、使用串联反应器,得到了三甲氧基硅烷收率72%、选择性为86%的结果。他们认为用微波对硅粉和催化剂进行预处理,具有预处理时间短,操作简单等特点;此外他们还分析了用微波预

处理硅铜混合物能使活性提高的原因:微波是一种非电离能,具有快速加热和特殊的电场效应所致。用微波处理硅铜混合物,氯化亚铜对微波有强吸收作用使成熔融状态附着在硅粉的表面上,与硅粉作用生成高活性的硅铜合金。

3 反应条件

直接法一般在浆态反应器下进行反应,即:ROH与Si-Cu混合物均系在高沸点溶剂中接触反应,亦即在气-液-固三相条件下进行反应。也有在固定床下反应的;如果用的是浆态反应器,则还要搅拌,搅拌的速度要足以保持硅粉、催化剂和气态醇在溶剂中充分混合。在反应过程中通过鼓入一定量的惰性气体及加快搅拌速度可以获得较好的分散效果。也可以将反应过程中生成的三烷氧基硅烷迅速脱离反应体系,以减少副反应的生成。因为三烷氧基硅烷不迅速离开反应体系,它会与不断通进的醇在催化剂作用下进一步生成四烷氧基硅烷。反应一般在高于约180℃但低于使溶剂或产物降解或分解的温度下进行。最好在200~260℃的范围内。反应压力可在低于大气压至高于大气压的范围内改变。一般采用常压进行,因为不论是高压还是低压都会增加操作的成本。对于所用醇(主要是甲醇和乙醇)的具体规格,尚未见详细报道。一般认为含水量应控制在400 ppm以内,使用前重新蒸馏对反应有好处。

4 催化作用机理

Elichi Suzuki等提出了三乙氧基硅烷反应机理如下^[50](如图1)。在氯化亚铜催化剂作用下,有3

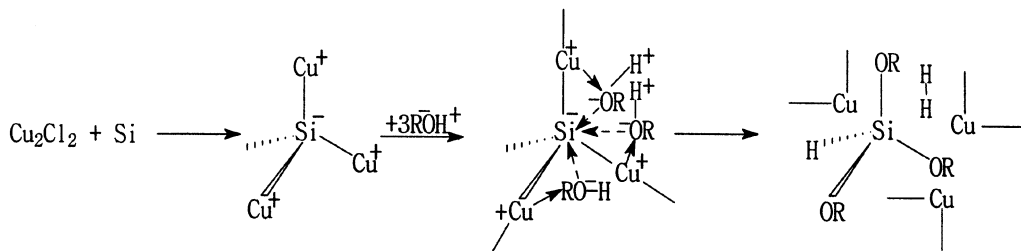


图1 三乙氧基硅烷的可能合成机理

Fig. 1 The possible reaction mechanism for formation of triethoxysilane

个铜原子进入硅原子的3个sp³轨道,然后3个乙醇分子在铜的催化作用下分别进攻硅原子,其中还有两个乙醇分子在催化剂作用下各脱去一个氢原子组成一个氢分子,另一个乙醇分子的氢则进入硅原

子的另一个sp³空轨道,形成了三乙氧基硅烷,由此组成了四个sp³类似甲烷的稳定结构。我们认为这种情况是可能的,但三个乙醇分子同时进攻硅原子存在一定困难,首先是乙氧基均有一定体积,存

在空间效应；第二，乙氧基均带有负电荷，与硅原子所带负电荷相同，两者本身存在相斥；第三，两个乙醇分子之间脱去一个氢分子也十分困难，所以

理论上解释有一定困难。鉴于上述存在问题，胡文斌等提出了三乙氧基硅烷的反应机理^[29]（见图 2）。

在硅的表面，可能存在易形成中间物 Cu-Si 合

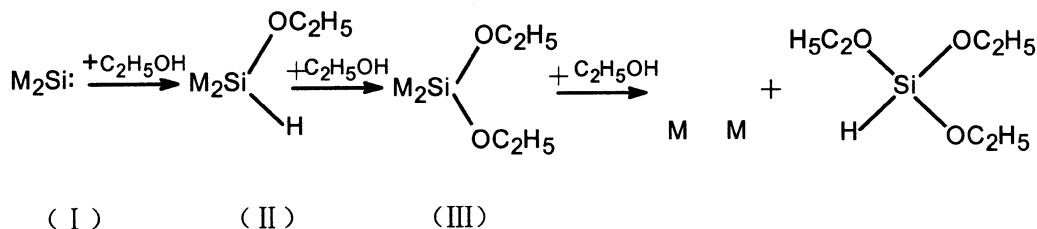


图 2 三乙氧基硅烷的合成机理

Fig. 2 The reaction mechanism for formation of triethoxysilane

金相的富铜区域。硅迁移到该区域生成以硅烯为特征的硅物种（I）；该物种与乙醇反应生成表面物种（II）；在表面上，Si-H 键受到另一个乙醇分子的攻击生成二乙氧基硅烷物种（III），它进一步受到乙醇的攻击生成三乙氧基含氢硅烷。硅从金属主体相中迁移到表面又产生硅铜中间物种。一部分表面铜物种与表面化合生成金属铜，该金属铜催化 $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 与乙醇的副反应。为验证上述反应机理，胡文斌还用量子化学的理论手段对硅粉与乙醇在铜系催化剂作用下直接合成三乙氧基硅烷的反应进行了研究^[35]，结果表明此机理是可信的。

参考文献：

- [1] 晨光化工研究院有机硅编写组编. 有机硅单体及聚合物[M]. 北京：化学工业出版社，2000. 138 ~ 139
- [2] Liu Shao-wen (刘绍文)，Zhao Qiang (赵 强)，Hu Shu-hong (胡舒鸿). *Henan Normal Univer.* (河南师范大学学报)[J]，1996，**24**(2)：45 ~ 48
- [3] Rochow E G, Mass W, US3641077. February 8, 1972
- [4] Hissashi M, Yokohama, Masafumi A. US3775457. November 27, 1976
- [5] Ohta Y, Yoshizako. M. EP280517, February 23, 1988
- [6] Eiichi S, Yoshio O. *J. Catal.* [J]，1990，**125**：390 ~ 400
- [7] Takamizawa M, Yamamoto Y, Okamoto H. JP 55-028928. February 29, 1980
- [8] Kobayashi Y, Yamane S. JP 62-096433. May 2, 1987
- [9] Wada H, Kanegafuchi Co, Mitsubishi Co. JP 62-286992. December 12. 1987
- [10] Adachi K, Sazaki T, Morita M. JP 10-182661. July 7, 1998
- [11] Wada H, Kanegafuchi Co, Mitsubishi Co. JP 62-286992. December 12, 1987
- [12] Wada H, Kanegafuchi Co, Mitsubishi Co. JP 63-

027493. February 5, 1988
- [13] Chisso Co, Sato N, Ishikawa M. JP 57-4995. Janurany 11, 1982
- [14] Nomura Y, Shinohara N. JP 57-99593. July 5, 1982
- [15] Suzuki Tetsuyoshi. JP 55-2641. January 10, 1980
- [16] Kyomori A, Kobayashi Y. JP 61-01693. January 7, 1986
- [17] Nguyen B, Speier J L, US 5177234. Janurany 5, 1993
- [18] Tsurahide C, Yoshiro O, Oyama R, DE 69111104T. September 25, 1991
- [19] Harada Katsuyoshi, Yamada Yoshinori. US 5362897, November 8, 1994
- [20] Kyomori A, Takeuchi M. JP 3-44393. February 21, 1991
- [21] Harada M. JP: 66-5258, March 8, 1994
- [22] Chen Qi-yang (陈其阳)，Chen Ming-gao (陈明高)，Wang Ji-kui (王继奎). CN: 10648677A. September 30, 1992
- [23] Guo Shi-xian (郭示掀)，Lin Zhu-liang (林祖良). *Silicone Material And Application* (有机硅材料及应用)[J]，1992，**2**：11 ~ 12
- [24] Zhang Dun-ming (张墩明)，Chao Yong-xing (曹永兴). *Fine Chemicals* (精细化工)[J]，1995，**6**：45 ~ 47
- [25] Zhang Dun-ming (张墩明)，Zhou Qing-li (周庆立). *Silicone Material And Application* (有机硅材料及应用)[J]，1994，**1**：21 ~ 24
- [26] Qu Wan-xing (瞿晚星). *Silicone Material And Application* (有机硅材料及应用)[J]，1999，**4**：25 ~ 27
- [27] Tian Jun-hao (田军昊). *Zhe Jiang Chemicals* (浙江化工)[J]，2000，(1)：47 ~ 48
- [28] He Shen-ze (贺深泽). CN 1380294A. December 20, 2002
- [29] Hu Wen-bin (胡文斌)，Li Feng-yi (李凤仪). *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J]，2004，**18**(1)：24 ~ 29
- [30] Peng Zhi-yuan (彭志远). Study on the direct synthesis

- of Trialkoxysilane(直接法合成三烷氧基硅烷的研究)
[D]. hunan(湖南): hunan normal univer(湖南师范大学), 2004
- [31] Standke B, Frings A, Horn M. US 5527937[P]. June 18, 1996
- [32] Brand Alexandra. US 2002022745. February 21, 2002
- [33] Frank D. Mendicino, Marietta, ohio, US 4727173. February 23, 1988
- [34] Ritscher J S, Childress T E. US 5084590. January 28, 1992
- [35] Alexandra Brand, Freudenthaler E, DE 19962571. 2003, January 16
- [36] Hu Wen-bin(胡文斌). Study on the direct synthesis of Triethoxysilane with Nanosized halogen-free Copper precursor and on Technology of Cyclovinyloxyloxanes(非卤纳米铜系催化剂合成三乙氧基硅烷及乙烯基环体工艺的研究)[D]. guangzhou(广州): South China University of Technology(华南理工大学), 2004
- [37] Masaki O, Ken-ichi Y, Eiichi S, *et al.* *J. Catal.* [J], 1994, **147**: 15 ~ 23
- [38] Hu Wen-bin(胡文斌), Li Feng-yi(李凤仪), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(5): 361 ~ 365
- [39] Amos R. Anderson, Adrian, Jeffrey G. Miya, US 6580000. June 17, 2003
- [40] Monkiewicz J, Seiler C D, Srebny H G, US 20020188146A1. December 12, 2002
- [41] Masaki O, Ken-ichi Y, Eiichi S, *et al.* *Catalysis Letter* [J], 1995, **33**: 421 ~ 427
- [42] Suzuki Takashi. JP 63-41482. , February 22, 1988
- [43] Sugirua Y, Hashimoto H. JP 5-170773. 1993, July 9
- [44] Winton I, Scheneetady N Y. US 2380997. August 7, 1945
- [45] Rochow E G, Scheneetady N Y. US 2473260. June 14, 1949
- [46] Mendicino F D. US 5783720. July 26, 1998
- [47] Masaki O, Mituaki O, Kenichi Y. *J. Catal.* [J]. 1993, **143**: 64 ~ 85
- [48] Lewis Kenrick M, JP 11-240887, March 17, 1998
- [49] Peng Zhi-yuan (彭志远), Lan Zhi-li(兰支利), Yin Du-lin(尹笃林). *Fine Chemicals* (精细化工)[J], 2004, **21**(3): 212 ~ 215
- [50] Elichi Suzuki, Masaki Okamoto, Yoshio Ono. *Chem. Lett.* [J], 1991, 199 ~ 202