

有机硅单体合成工艺的研究进展

田露露¹ 王嘉骏¹ 顾雪萍¹ 冯连芳¹ 郑晓彬¹ 邵月刚²

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江新安化工集团股份有限公司, 浙江 建德 311600)

摘要:直接法合成有机硅单体(甲基氯硅烷)是有机硅工业的关键和基石。综述了近年来甲基氯硅烷的合成工艺研究新进展, 包括原料、催化剂触体和工艺过程。详细介绍了采用形态学方法定量描述和评价原料硅的品质以揭示催化反应规律的研究现状。重点讨论了采用助催化剂使四元触体演变成硅铜铈锡磷五元催化剂触体以提高二甲基二氯硅烷收率、硅烷产率和硅粉转化率的进展。最后指出了直接法合成甲基氯硅烷的发展方向。

关键词:直接合成法; 甲基氯硅烷; 有机硅单体

中图分类号: TQ264.11; TQ051.13; O627.412

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)12-0023-04

Advances in synthetic technology of organosilicon monomer

TIAN Lu-lu¹, WANG Jia-jun¹, GU Xue-ping¹, FENG Lian-fang¹, ZHENG Xiao-bin¹, SHAO Yue-gang²

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering (Polymer Reaction Engineering Division), Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Zhejiang Xinan Chemical Industry Group Co., Ltd, Jiande 311600, China)

Abstract: The direct synthesis of organosilicon monomer (methylchlorosilane) is the key and foundation stone of the global silicone industry. The advances in methylchlorosilane synthesis in past few years are reviewed, including raw materials, promoters and technological process. The raw silicon is evaluated quantitatively and characterized with morphology in order to uncover the mechanism of the reaction. In the discussion, focus is laid on the use of catalytic promotion for the graduation of quaternary form of it into the catalytic promotion of CuZnSnSiP for improving the selectivity of dimethyldichlorosilane, production rate of methylchlorosilane, and silicon utilization. Finally, the development trends of the direct synthesis of methylchlorosilanes are pointed out.

Key words: direct synthesis; methylchlorosilane; organosilicon monomer

1940年 E.G. Rochow 首先提出了由氯甲烷和硅粉在铜催化剂作用下反应直接合成甲基氯硅烷技术^[1], 此法具有原料易得、工序简单、不用溶剂、时空效率高, 且易于实现连续化大生产等优点, 目前成为工业上生产甲基氯硅烷唯一的方法。

在直接合成法反应过程中, 伴随发生大量副反应, 还可能发生热分解、歧化和氯硅烷水解以及金属氧化物存在下的烷基化及脱烷基等反应, 致使本来已经复杂的反应变得更为复杂。由于直接法本身及影响因素的错综复杂, 它的最佳反应条件仍较难掌握。通过选用高性能的触体(硅粉、催化剂及助催化剂)、结构合理的流化床反应器、适用的工艺条件(反应温度、接触时间、系统压力、原料净化等), 均可提高直接法的技术经济指标。

进入 20 世纪 90 年代以来, 硅烷产率、二甲基二氯硅烷(M2)收率及硅粉转化率等主要技术指标均有较高的增长, 从而为直接合成法增添了新的发展

活力。笔者主要综述近年来的专利和相关研究文献, 将从原料、催化剂触体和工艺过程等方面进行详细阐述。

1 原料分析

Rochow 反应中硅粉的反应活性十分重要, 确定硅粉规格是直接合成法问世来一直关注的问题。但是由于不同研究者的试验条件差别较大, 结论也相差很大。近年来对硅的认识有了较大进步, 确认硅粉的反应活性不仅与组成、配比和粒度有关, 也与其晶相结构有关, 希望采用定量方法来确定硅粉规格。

硅中含有的杂质 Al 是反应中有效的助催化剂。但是有些构型的 Al 是有活性的, 而其他构型则是没有活性的。只有硅中具有反应活性的 Al 是必要的, Eie 等报道了检测活性 Al 的方法^[2]。

德国瓦克化学(Wacker-Chemie)公司专利^[3]阐述了定量确定金属化合物在硅中分散的方法, 以及为

控制反应所选择 Si 的标准。此方法是对 Si 进行切片,表面打磨,在显微镜下观察其表面的形态,并从结构因素来计算得到一个表面积结构参数。该参数为 18~60 的 Si 具有的反应活性最高。反应产率与该参数是相关的,当该参数为 29.55 时, M2 的生成速率为 103.28 mg/(m²·min); 而当该参数为 2.34 时, M2 的生成速率只有 50.70 mg/(m²·min)。

Hutching 等^[4]报道了硅表面氧化膜对反应活性和选择性的影响。只有氧化膜的厚度为 0.5~2.5 nm 时,硅表面氧化膜对反应活性有较大影响,但对选择性影响不大。硅粉表面的氧化膜由 X 射线光电子波谱(XPS)定量测量。日本信越(Shin-Etsu)化学公司专利^[5]据此报道,认为硅粉的活性与其表面的氧化膜的厚度及含量有直接关系。采用惰性气体熔化炉氧气分馏法,分别测定硅粉和原料硅的氧含量,两者的差值就是表面氧含量。由硅表面氧含量来定量评定硅的规格,认为表面氧含量(质量分数)至多为 0.05%(即每平方米硅表面含 0.001 g 氧)的硅粉适宜被采用。

Yilmaz 等^[6]采用椭圆光度法和俄歇电子能谱仪(AES)测定硅表面氧化层厚度。研究了不同氧化层厚度对反应活性和选择性的影响。结果表明,氧化膜厚度增加, Si 和 Cu 接触面积减少, M2 生成速率降低,诱导期延长。随氧化层厚度增加, Si 和催化触体接触反应面积减小。

由电镜发现反应前的硅粉表面很平坦,反应后的硅粉表面出现了很多几十到上百微米的凹陷。此反应为气-固-固催化反应,形成了硅铜合金的地方就是进行催化反应的活性中心。硅随着反应的不断进行而消耗,而反应后硅铜合金中剩下的铜则不断地与下层的硅再形成硅铜合金。经过一段时间后,每个形成硅铜合金的地方就形成凹陷。硅的消耗并

不是一层层均匀反应掉的,而是在某些点上不断地向硅的中心深入。

2 催化剂触体改性

2.1 用磷改性催化剂触体

20 世纪 80 年代以来,四元触体 Si、Cu、Zn、Sn 已广泛应用,但 80 年代中期以后,陆续演变成了五元触体 Si、Cu、Zn、Sn、P。常规的 P 添加剂包括磷化合物、磷合金、氧化磷、磷化铜、磷化铝、PCl₃ 等。磷的作用是可以提高选择性,但却会降低产率,因此需要在活性和组成选择性之间达到平衡。

美国道康宁(Dow Corning)公司 1985 年^[7]将质量分数(25~2 500)×10⁻⁶的磷化合物加入触体中,其在反应器中可以形成纯磷,时空产率和 M2 选择性均提高,但存在磷的燃烧危险问题和原料的成本增加问题。1987 年该公司以 P-Ca 合金、磷化铝、磷化钙和磷化亚铜等作为磷的来源^[8]。随着 P 的引入, M2 选择性有所提高,但硅粉转化率却随着 P 的增加而呈下降趋势。1995 年该公司采用纯磷和 Zn 混合引入触体^[9]。

而德国拜耳(Bayer)公司^[10]则认为以 Cu-P 形式引入,存在 Si 转化率低,磷的利用率不高,难以控制磷的含量等问题。其采用含有溶解 P 的冶金硅结晶体,可提高 M2 选择性。

美国通用电气(GE)公司的 Lewis 和 Ward^[11] 2002 年发表的研究结果表明,当铜锌质量比小于 10 时,磷的质量分数对于选择性几乎没有影响,而当铜锌质量比为 30 时,添加磷可以使选择性提高 4%,当铜锌质量比为 100 时,可以使选择性提高 9%。

Shin-Etsu 化学公司在 2001 年申请了多项专利^[12-14],提出了采用多聚有机磷化合物,如三苯基磷和各种磷基烷等引入触体,或采用质量分数

(上接第 22 页)

[20] Kang E T, Neoh K G, Tan K L, *et al.* [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8(11): 683-692.

[21] Delden C J, Lens J P, Kooyman R P, *et al.* [J]. *Materials*, 1997, 18(2): 845-852.

[22] Ida Jun-ichi, Matsuyama Tatsushi, Yamamoto Hideo. [J]. *Journal of Electrostatics*, 2000, 49(1-2): 71-82.

[23] Ida Jun-ichi, Matsuyama Tatsushi, Yamamoto Hideo. [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2000, 5(3): 179-184.

[24] Gancarz Irena, Bryjak Jolanta, Bryjak Marek, *et al.* [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(8): 1615-1622.

[25] Chen Ko-Shao, Yang Mu-Rong, Lin Shuen-Fuh. [J]. *Biomedical Engi-*

neering: Applications, Basis and Communications, 1997, 9(3): 172-176.

[26] Zhang Y Q, Zhu J, Gu R A. [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, 75(2-3): 215-233.

[27] Hiratsuka A, Kojima K, Suzuki H, *et al.* [J]. *Analyst*, 2001, 126(5): 658-663.

[28] Biederman H, Boyaci I H, Bilkova P, *et al.* [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(6): 1341-1352.

[29] Muguruma Hitoshi, Karube Isao. [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry: Personal Edition*, 1999, 18(1): 62-68.

[30] Muguruma Hitoshi, Hiratsuka Atsunori, Karube Isao. [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(11): 2671-2675. ■

(100 ~ 5 000) × 10⁻⁶ 青铜磷化物引入触体,提高了时空产率和 M2 选择性。

2.2 CuO 和 CuCl 复合催化剂应用

催化剂组成对反应活性和选择性具有重大影响。CuCl 可以产生很高的反应活性,但是反应前期会降低选择性。CuO 则具有长期的高选择性和中等反应活性。Wacker-Chemie 公司^[15]于 2000 年根据 CuO 和 CuCl 两种催化剂不同的催化效果,将两者进行了不同的组合:(a)CuO;(b)90% CuO 和 10% CuCl;(c)CuCl;(d)90% CuCl 和 10% CuO。

在反应操作过程中,根据反应情况选择不同的催化剂。选择原则是使用催化剂(a)和(b)之后,应选择(c)或(d);而使用催化剂(c)和(d)之后,应选择(a)或(b)。其结果见表 1。开始使用 CuO 作为催化剂一段时间后,发现产率偏低;因此将催化剂转为 CuCl,产率显著提高,而 M2 选择性则有所降低,72 h 后选择性偏低,则催化剂再转为 CuO。催化剂的切换过程,可以使整个反应过程一直保持在高的产率和选择性,克服了采用单一催化剂的缺点。

表 1 CuO 和 CuCl 复合催化剂应用

催化剂及反应时间	产率/(t·h ⁻¹)	M2 选择性/%
CuO	3.2	85.2
转为 CuCl 后 15 h	3.9	86.9
转为 CuCl 后 72 h	4.5	81.0
再转为 CuO 后 12 h	4.5	83.8
再转为 CuO 后 36 h	4.0	85.4
再转为 CuO 后 96 h	3.2	85.2

2.3 以锌化合物取代锌

因为锌或卤化锌作为助催化剂时,与催化剂混合能够发生放热反应,而锌化合物如甲酸锌、乙酸锌、碳酸锌等却没有此类问题,并与部分氧化的铜形成防爆混合物,且不吸潮。Bayer 公司在固定床反应器中进行试验,对锌及锌化合物作助催化剂时进行了比较^[16]。结果在硅转化率为 79% ~ 86% 时,ZnCO₃要比锌高 30%,比 ZnO 高 50%,乙酸锌是锌的 2 ~ 3 倍,是 ZnO 的 4 倍。

2.4 触体中火成硅酸的引入

Wacker-Chemie 公司的专利^[17]提出在直接法反应中,如在触体混合物中加入火成硅酸,可允许降低 Cu、Zn 等含量,而不降低反应产率和选择性,且可以避免触体结块。由于火成硅酸是由 SiO₂ 构成的,因此无须处理,环境可以接受。

2.5 硼的引入

Shin-Etsu 化学公司的研究^[18]认为,与以往的认识不同,硼不会导致催化剂中毒。将硼引入触体,可提高硅烷产率,且可以降低不必要的氢硅烷和乙硅烷的生成。触体中硼质量分数为(200 ~ 5 000) × 10⁻⁶,硼的引入有 3 种方式,一是直接采用高硼含量的硅,二是在硅制备过程中加入硼化合物,三是在反应器中加入硼化合物。

3 工艺过程改进

3.1 气态磷的引入

Bayer 公司^[19]于 1990 年采用在 CH₃Cl 气体中掺入气态磷化物如 PCl₃,一起进入反应器与硅粉反应,可提高硅烷转化率和 M2 收率。随着 PCl₃ 的加入,高沸物质量分数减少了 50%。

GE 公司^[20]在 1998 年则采用了三甲基磷,与氯甲烷一起加入流化床反应器,其具有更高的选择率。加入 PCl₃ 后 M2 的选择性为 88.3%,而 P(CH₃)₃ 的选择性则可以达到 92.8%。

3.2 HCl 的引入

美国联合碳化物公司(UCC)专利^[21]介绍了在没有 Zn 的条件下,Si 和 Cu 触体在 325℃ 被 HCl 激活。但是此专利存在很多问题:Zn 和 Zn 化合物只有在激活后才能加入反应器,因为 Zn 和 HCl 会形成 ZnCl₂,在反应条件下会升华。因此 Zn 需要从触体中去除;需要一个单独的反应器去激活触体;激活过程会产生三氯硅烷等副产物,且激活过程会消耗 1% ~ 2% 质量分数的硅。

Dow Corning 公司^[22]采用的是将 HCl 加入到 CH₃Cl 中一并送入到流化床中进行反应,M2 的质量收率在 90% 以上。

Wacker-Chemie 公司 1999 年的 2 项专利^[23-24]提出了短时补加 HCl 技术。即在反应的诱导期和开始期,短时间内补加 HCl,可以使反应后期的反应产率得到提高;在生产期补加 HCl,可以使不断降低的反应产率再次增加。在补加过程中,反应产率提高,选择性会降低,但补加结束后,产率仍会提高,且选择性也会逐渐恢复到补加前的水平。但是 HCl 的补加时间不能过长,含量也不能过高,否则会增加副产物。HCl 的质量分数要控制在 0.8% ~ 5%,补加时间控制在 25 ~ 120 min。

4 结论

目前甲基氯硅烷单体合成工艺的研究方向是提

高选择性、硅烷产率和硅粉转化率。而技术关键在于催化剂触体,催化剂触体由硅铜锌锡四元触体逐渐演变成硅铜锌锡磷五元触体。在反应体系中引入磷(加入到触体中或加入到氯甲烷气体中),M2 收率、硅烷产率和硅粉转化率都有较大幅度的提高。针对国内有机硅单体生产与国际先进水平存在的差距,需要进一步开展直接法合成甲基氯硅烷关键性合成工艺与工程技术的系统研究与技术攻关,降低有机硅单体的生产成本,增强产品竞争能力,提高硅、氯等资源的利用率和生产效率。

参考文献

- [1] Rochow E G. [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1945, 67 (6): 963 - 965.
- [2] Eie M, Semb H, Gangstad A, *et al.* Method for determination of active aluminium in silicon[A]. In: Oye H A, *et al.* *Proceeding Silicon for the Chemical Industry IV*[C]. Geiranger, Norway: University of Science and Technology, June 3 - 5, 1998. 69 - 72.
- [3] Wacker-Chemie GmbH. Process for the preparation of methylchlorosilanes[P]. US 5334738, 1993 - 12 - 20.
- [4] Hutchings G J, Joyner R W, Siddiqui M R H, *et al.* The influence of surface oxygen in the Rochow direct process[A]. In: Oye H A, *et al.* *Silicon for the Chemical Industry I*[C]. Geiranger, Norway: Institute of Inorganic Chemistry, The Norwegian Institute of Technology, June 16 - 18, 1992. 85 - 98.
- [5] Shin-Etsu Chemical Co Ltd. Process for preparing organohalosilanes[P]. US 6239304, 2000 - 05 - 23.
- [6] Yilmaz S, Floquet N, Falconer J L. [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 159 (1): 31 - 40.
- [7] Dow Corning Corporation. Method of manufacturing alkylhalosilanes[P]. US 4602101, 1985 - 11 - 12.
- [8] Dow Corning Corporation. Method for preparation of alkylhalosilanes[P]. US 4762940, 1987 - 12 - 11.
- [9] Dow Corning Corporation. Method for controlling the direct process product distribution[P]. US 5596119, 1995 - 12 - 05.
- [10] Bayer AG. Metallurgical silicon containing phosphorus for the preparation of organohalosilanes[P]. US 5714131, 1995 - 12 - 15.
- [11] Lewis I. N, Ward W J. [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(3): 397 - 402.
- [12] Shin-Etsu Chemical Co Ltd. Preparation of organohalosilanes[P]. US 6215012, 2000 - 09 - 07.
- [13] Shin-Etsu Chemical Co Ltd. Preparation of organohalosilanes[P]. US 6242629, 2000 - 09 - 07.
- [14] Shin-Etsu Chemical Co Ltd. Preparation of organohalosilanes[P]. US 6288258, 2000 - 10 - 24.
- [15] Wacker-Chemie GmbH. Process for the preparation of organochlorosilanes[P]. US 6211394, 2000 - 07 - 26.
- [16] Bayer AG. Process for the production of organosilanes[P]. US 4895969, 1989 - 06 - 22.
- [17] Wacker-Chemie GmbH. Process for the preparation of organochlorosilanes[P]. US 6175030, 2000 - 03 - 13.
- [18] Shin-Etsu Chemical Co Ltd. Preparation of alkylhalosilanes[P]. US 6025513, 1998 - 06 - 29.
- [19] Bayer AG. Process for the preparation of alkylhalogenosilanes[P]. US 5059706, 1990 - 03 - 21.
- [20] General Electric Company. Method for making alkylhalosilanes[P]. US 6005130, 1998 - 09 - 28.
- [21] Union Carbide Corporation. Tin containing activated silicon for the direct reaction[P]. US 4864044, 1985 - 02 - 15.
- [22] Dow Corning Corporation. Method for preparing organohalosilanes[P]. US 4966986, 1989 - 08 - 03.
- [23] Wacker-Chemie GmbH. Process for preparing organochlorosilanes[P]. US 5981784, 1999 - 03 - 31.
- [24] Wacker-Chemie GmbH. Process for preparing organochlorosilanes[P]. US 6069266, 1999 - 03 - 08. ■

浙江丰利开发中心被认定为省重点高新技术研发中心

日前,浙江省科技厅公布了全省重点高新技术研发中心名单,浙江丰利粉碎设备有限公司所属的丰利粉碎设备高新技术研究开发中心榜上有名,位列第 19 名。据悉,这是此次评出的 80 家研发中心中唯一一家粉碎设备技术研发中心。

浙江丰利历来重视企业科研创新工作,每年均投入销售收入的 5% 以上作为科研经费。为推动企业科研工作的进一步发展,2000 年丰利公司在原技术部基础上申请组建了“丰利粉碎设备省级高新技术研究开发中心”,并于同年通过浙江省科技厅验收、授牌,成为我国第一家省级粉碎设备技术研发中心,具有承接项目设计、开发、制造及成套设备的安装、调试一条龙“交钥匙”工程的能

力。该公司率先引进国际先进粉碎设备技术(德国 HOBERT 技术),使该公司在国内同行业处于技术领先地位。在近几年的产品中新型 CJF 干燥超微粉碎机、高效节能 CWJ 超微粉碎机、MTM 冲击磨和 JTM 微粉碎机等 12 项高新技术产品,被科技部确认为国家重点新产品和重点国家火炬项目,列入国家“双高一优”项目,获得了国家科技型技术创新基金支持。

据悉,省级高新技术研发中心建设作为浙江省“五大百亿”工程科技项目的建设重点,是该省科技创新体系建设的重要组成部分,对获得重点研发中心称号的企业,浙江省科技厅将予以重点扶持。

(吴宏富)