

出国考察和来华座谈
编号: 80: 007 (总022)

西德有机硅代表团来华 技术座谈总结

化学工业部科学技术情报研究所

一九八〇年五月

目 录

一、前言	(1)
二、华克化学公司概况	(2)
(一) 华克化学公司创立的历史背景	(2)
(二) 华克化学公司简况	(3)
三、伍德公司概况	(4)
四、今日的有机硅工业和华克化学公司的贡献	(6)
(一) 世界有机硅工业概况	(6)
(二) 华克化学公司对有机硅工业的贡献	(8)
五、甲基氯硅烷的合成	(9)
(一) 概况	(9)
(二) 工艺条件	(10)
(三) 生产过程	(12)
(四) 物料及能量消耗	(18)
(五) 硅烷合成装置的平面布置	(19)
(六) 我们的看法	(19)
六、芳基及烷基氯硅烷的合成	(21)
(一) 资料介绍内容	(21)
(二) 有关问题的解答	(25)
(三) 我们的看法	(25)
七、由氯硅烷制备低聚有机硅氧烷的工艺过程	(26)
(一) 介绍的内容	(26)
(二) 有关问题解答	(31)
(三) 对华克化学公司醇解技术的看法	(32)
八、硅油及硅油制品	(33)
(一) 硅油种类	(33)
(二) 各种硅油的生产方法	(35)
(三) 硅油的性质	(38)
(四) 应用	(40)
(五) 收获与建议	(48)
九、室温硫化硅橡胶的化学、生产、性能和应用	(49)
(一) 工业上实现缩聚的方法	(53)
(二) 室温硫化硅橡胶的熟化机理	(54)
(三) 室温硫化硅橡胶的性质	(63)

(四) 室温硫化硅橡胶的应用	(64)
(五) 收获与建议	(65)
十、热硫化硅橡胶的化学、生产、性能和应用	(65)
(一) 聚合物的化学与制造	(65)
(二) 热硫化硅橡胶的交链化学	(68)
(三) 热硫化硅橡胶的性能	(76)
(四) 加工	(79)
(五) 应用	(81)
(六) 收获与建议	(82)
十一、有机官能团硅烷、中间体、硅树脂、硅酸酯及硅石料憎水剂的生产、性质和用途	(83)
(一) 生产部分	(83)
(二) 性能及应用部分	(91)
(三) 有关问题解答	(104)
(四) 我们的看法	(105)
十二、有机硅在医学和药物领域的特殊产品及其应用	(106)
十三、有机硅生产的环境保护问题	(111)
(一) 介绍的内容	(111)
(二) 有关问题的解答	(115)
(三) 我们的看法	(115)

西德有机硅代表团来华技术座谈总结

一、前 言

应化工部的邀请,由华克化学公司(Wacker-Chemie GmbH)和伍德公司(Uhde GmbH)组成的西德有机硅代表团一行十人,于1980年4月21日至4月25日在北京友谊宾馆和我方有关科研、设计、生产及管理人员(十一人)举行了有机硅生产与应用技术座谈会。

德方此行主要目的不是为了推销产品,而是想达到出售生产技术来华的。因此,代表团技术阵容较强。团长由华克化学公司有机硅部主任威克博士担任,团员中包括该公司有机硅技术权威雷德勒博士在内的六个技术主任(经理)和副主任,几乎囊括该公司从单体到高聚物的主要技术负责人。从座谈中介绍的内容来看,比较全面,并有一定深度。比历次技术座谈的印象深刻,特别是介绍了不少有方向性的生产技术。这充分表明他们是相当重视这次活动的。

座谈中,对方由八个成员分别介绍了下列十三个内容:

1. 华克化学公司简介;
2. 伍德公司简介;
3. 今日有机硅工业和华克化学公司的贡献;
4. 甲基氯硅烷的合成;
5. 苯基及烷基氯硅烷的合成;
6. 从氯硅烷制硅氧烷的方法;
7. 硅油及硅油制品;
8. 室温硫化硅橡胶的化学、生产、性能与用途;
9. 热硫化硅橡胶的化学、生产、性能与用途;
10. 有机官能团硅烷、有机硅中间体、硅树脂、硅酸酯及砖石料憎水剂的生产;
11. 有机官能团硅烷、有机硅中间体、硅树脂、硅酸酯及砖石料憎水剂的性质与用途;
12. 在医学及药物方面的特种产品及应用;
13. 有机硅生产中的环境保护问题。

为方便同志们查阅,参加技术座谈的全体同志将上述内容基本上全文译出,连同有关问题解答及看法一并总结,仅供参考。

华克化学公司从事有机硅研究与生产已有33年的历史,其产量与资历均居世界第三位,而占西欧的首位。他们在许多方面有着丰富的经验。特别近十年来,华克化学公司和伍德公司一起开发了一整套具有他们特点的生产技术,使其中一些方面处在世界领先的地位。通过这次技术座谈,的确使我们增长了见识,受到了启示,更加明确了我们今后有机硅工业化的方向。我们认为:华克化学公司在下述几个方面的成就是比较出色的。我们应该举一反三地结合我国的实际情况有重点有步骤地进行改进。

1. 甲基氯硅烷的合成：华克化学公司在触体体系、沸腾床结构、工艺流程和三废治理等方面作了富有成效的改进工作，从而使直接法合成甲基氯硅烷的技术达到了这样的水平：每台沸腾床年生产能力可达 25000 吨；每次反应时间长达 700—1000 小时；全年开车时间为 8000 小时；硅利用系数为 4 (公斤单体/公斤硅)；产物中 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 含量高达 80~90%，而 Cu 催化剂利用系数则更比我国高出十倍(333 公斤单体/公斤铜)。

2. 加成法合成有机氯硅烷的新发展：华克化学公司开发了从 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 出发与 HSiCl_3 或 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 进行加成反应制取 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$ 的方法，特别是前一个反应收率高达 95~98%，几乎没有副反应发生。这个成就值得我们仿效。另外，通过加成法，他们还合成了一系列很有实用价值的有机硅单体。

3. 采用连续甲醇解新工艺制取硅氧烷和回收氯甲烷：其结果，硅氧烷收率高达 99%，氯甲烷回收率高达 96%，总的氯利用率高达 90% 以上。这对大规模工业生产，无疑是特别有利的。

4. 采用乳液聚合工艺，从 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 水解物出发，在烷基苯磺酸催化和乳化下，制得不同粘度，特别是高粘度的羟基硅油。同时也可生产三甲硅基封头的二甲基硅油，工艺比较先进，乳液粒子又细 (0.5μ 以下)。用途越来越大。

5. 采用螺旋搅拌反应器进行硅生胶的连续聚合，既适于生产 RTV 型硅橡胶，同时也能生产 HTV 型硅橡胶，多能高效，对大规模生产及稳定产品质量都有极大的好处。

6. 硅橡胶生产中，不走环体路线，而从线状物出发，以 PnCl_2 为缩聚催化剂，是他们不同于世界各国的又一特点。

7. 从乙氧基硅烷或者从有关中间体出发制取硅树脂，可以提高产品稳定性及时空产率，从长远看是合理的。

8. 使用双塔连续工艺，生产烷氧基硅烷和硅酸酯，有一定先进性，从塔底直接得到无乙醇的中性产物。同时直接回收 HCl 用于 CH_3Cl 生产。

总而言之，华克化学公司有机硅生产技术，特别是主要单体及品种生产技术是比较先进的，另外，他们在产物综合利用、能源合理使用、三废彻底治理、千方百计降低生产成本、时刻不忘经济效果等方面也的确做得十分出色，很自然的给我们留下了深刻的印象。这些都是值得我们借鉴和学习的。

二、华克化学公司概况

(一) 华克化学公司创立的历史背景

1880年在德国的一个纺织品展览会上，创立不久的电气仪表公司舒克特公司安装了世界上第一个照明电弧灯，该公司的商业经理就是公司创始人亚历山德尔·华克。两年后，该公司与中国签订了第一个探照灯合同。

到上世纪末，舒克特集团建成了许多发电厂和电石电气仪表厂。随后将电石主要用于制造照明用乙炔。可是，随着电灯的出现，电石工业面对严重的危机。为此，亚历山德尔·华克于 1896 年建立了第一个研究乙炔化学应用的实验室 (1903 年转入电化学工业财团，现在

仍作为华克化学公司的基础研究中心存在)。这个机构发明了许多工艺,而使华克化学公司获得乙炔化学开拓者的荣誉。例如,1903年发明了从乙炔制四氯乙烷工艺,这项产品几年前还在生产。

在脱离舒克特公司后,华克从事电石制造事业,他的集团共有12个电石厂,设在奥地利、瑞士、法国和挪威。

在德国,亚历山德尔·华克博士的电化学工业公司于1914年建立,第一个厂设在柏豪森,这是位于巴伐尼亚东南的一个小镇,有电石工业必需的水力发电条件,最早的电石厂一直维持到1969年。

电能一直是华克公司的重要活动方面。该公司具有电弧炉方面的经验,并制造了硅铁、铬铁、锰铁、钨铁和硅钙等类合金,遗憾的是,二次大战后,设在东德的这些合金生产装置被没收和拆除,而使该领域的工作被放弃。电解氯碱是利用电能的另一个方面,华克公司在柏豪森进行了生产,而这也是华克公司与化学领域的又一联系。

在有机化学领域中,华克公司开发了许多先进的新技术,特别成功的例子是:

1924年发现聚乙烯醇;

1928年第一个以工业规模生产醋酸乙烯;

1933年由乙烯酮制醋酸酐工艺;

1935年第一个以工业规模生产悬浮法PVC;

1956年乙烯氧化为乙醛。

华克公司所发明的许多工艺技术已被世界各国采用。如,根据该公司乙醛工艺兴建的装置已在上海近郊运转,还有三个正在中国建设。

为了利用电能,1933年合并的肯普顿电气安装公司还生产了重要的耐磨耐火材料——碳化硅和硬度接近金刚石的碳化硼。

1950年以前,华克公司的化学活动主要在以下领域:

1. **乙醛衍生物:** 醋酸、醋酸酐、乙酰醋酸酯、溶剂类(醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯)和许多特种产品及中间体。

2. **氯代烃:** 作不燃溶剂的三氯乙烯和四氯乙烯;用于干洗、金属除油和萃取等。

3. **醋酸乙烯酯和衍生物:** 聚醋酸乙烯酯用于油漆和粘合剂,聚乙烯醇作为乳化剂和保护性胶体用于聚合;聚乙烯丁醛用于真漆和粘合剂。

4. **氯乙烯衍生物:** PVC均聚物和共聚物,广泛使用的热塑性材料用作薄膜、地板、容器、唱片、管、鞋、玩具和其他应用。

由于电能作为化学原料已显得价格昂贵,华克公司用了20年时间研究从乙炔到乙烯的上述产品。

华克公司还有化学保护品部分,例如,用于保护花、蔬菜、水果和稻谷的化学品。

在硅化学方面,战后,华克公司重新进一步研究硅化学,成功地发展了有机硅及用于半导体工业的超纯金属硅。硅领域中有希望增长的最新产品为烟雾状二氧化硅。

(二) 华克化学公司简况

1953年后,该公司正式命名为华克化学公司。

华克化学公司是一个中型的公司，50%属于奠基人亚历山德尔·华克的后代，另外50%属于赫希斯特集团。1979年销售值约为17.4亿西德马克，产量为84.6万吨。销售值的44%是出口国外。在过去的两年中，对中国每年出口约300万西德马克。

华克化学公司在许多国家设有生产和销售公司，如比利时、丹麦、奥地利、墨西哥、巴西和美国等。

华克化学公司的管理机构形式是：

总部设三个总管理处，分管经济财政、人事与销售和化学技术。

在技术和销售处领导下，设有四个部分管理不同类型产品的生产和销售。这四个部分的产品为：

C部：氯气和乙烯衍生物

L部：醋酸乙烯酯衍生物

S部：硅烷和有机硅

V部：聚氯乙烯

中心服务部负责法律、会计、收益、工程、研究、财政、市场、执照等方面的工作。

最大的工厂设在柏豪森和科隆。

为防止污染天气、水和大地，1977年成立了生物废水处理厂。沉积物最后在专用设备里焚烧处理。

为保证安全，有专门人员处理紧急情况和事故。

华克化学公司在德国的雇员总计9400人，其中2900人为连续生产厂的倒班工作人员。工作时间为每周5天共40小时。在慕尼黑的总办事处，上下班时间可以自由选择。

大多数雇员工资按工会协定进行规定，此外还有津贴，例如：加班、具有特殊技术者、假日工作、危险工作、紧急工作、肮脏工作等；提出合理化建议者有奖励。

雇员每年有30天带薪假日。生病六周以内，工资由公司付给，六周后由社会保险机构付给工资的75~90%，直至恢复工作。年满60~65岁者可退休，退休工资为75%。

华克化学公司也很重视业余教育，对300个技术人员进行集中训练以增加知识，专有一所楼房用于培训人员，学习期间生活设施均由公司负责。

此外，还有专人负责安全和医疗。

三、伍德公司概况

1921年，腓特烈·伍德创建了伍德公司，经营合成氨、化肥和煤转化厂的设计和建设。1975年伍德公司变为赫希斯特集团的子公司。

现在，伍德公司拥有资本7500万西德马克。在过去的几年中，每年平均营业额为10亿西德马克，折合人民币8.3亿元。

伍德公司雇员2500人，其中1500人为工程师和技术专家。

在多特蒙德总部，约有1600名职员，工作范围为气体发生和精制、高压合成、烃加工、肥料和食品生产、电热和电解工艺和与核技术有关的某些专题方面工厂的研究、设计和工程。此外，还设有计算机程序、发展和研究机构。

在巴特佐登办事处，有 400 名职员专门承担有机化学品、石油化学品、工业工程和聚合物(塑料、橡胶、树脂和纤维)等领域的工作。

在多特蒙德和巴特佐登两处，都设有管理和会计服务部门。

伍德的工厂设在离多特蒙德不远的哈根，这里有 430 人设计、制造、研究和开发高压和超高压设备、热交换器、振动运输带等。

为了促进国外经营，伍德公司在法国、美国、澳大利亚、阿根廷、巴西和印度等国设立了子公司、分办事处和代表，总计约 200 名职员。他们的任务是：

子公司：接受项目和订货后，部分人员承担工艺工程和设备的设计。

分办事处：有伍德公司的负责人在内，经常与赫希斯特集团联系。

代表：他们是赫希斯特集团的人员，也代表伍德公司。

1979 年，中国同意伍德公司派一名驻北京联络员，因此，1980 年 2 月，伍德公司派遣豪森菲尔德先生作驻中国代表，地点在民族饭店 911/913 房间。

伍德公司的活动为世界范围内化学和其他工业工厂的设计和建设。主要提供为完成工程所需的设备和材料，包括工程服务、安装监督及试车考核，即提供整套工厂。

伍德公司的组织形式是：总管理部下设六大部门(销售部、商业部、技术部、哈根厂、参谋组和中央技术部)。

技术部共分六个分部，各分部的分工是：

I 分部：合成氨、甲醇、天然气、烃加工、氢气和合成气、气体处理、硫黄回收和基础石油化工产品。

II 分部：磷酸、磷酸铵、硝酸、食品及啤酒厂。

III 分部：聚酯纤维、高密度聚乙烯和塑料及纤维加工。

IV 分部：有机和石油化工产品以及硅氧烷。

V 分部：氯化钠电解、各种氯产品及核技术。

VI 分部：环境污染控制。

为协助技术部并供给各项工程所需器具，中央技术部负责机器、仪表、电气设备及材料、国内工程 and 建设。

伍德公司为中国承担的项目如下。

	名 称	生产能力, 吨/年	地 点	现 状	伍德公司 主管技术部
1	乙 醛	30,000	上海, 金山	1978年运转	IV
2	氯 乙 烯	80,000	北 京	1978年运转	IV
3	高密度聚乙烯	35,000	辽 源	1980年投产	III
4	乙 醇	100,000	吉 林	1979年完成装置	IV
5	乙 醛	60,000	北 京	设 计	IV
6	乙 醛	60,000	吉 林	设 计	IV
7	乙 醛	60,000	大 庆	设 计	IV
8	乙 醇	200,000	大 庆	设 计	IV
9	低密度聚乙烯	65,000	大 庆	设 计	III
10	磷	30,000	昆 明	设 计	VI

四、今日的有机硅工业和华克化学公司的贡献

(一) 世界有机硅工业概况

现在, 世界有机硅年销售额已达 22 亿美元。相应的产品量为 40 万吨。主要的基础产品甲基氯硅烷的生产能力估计已达 53 万吨, 其中 28 万吨在欧洲 (包括经互会国家), 20 万吨在美国, 5 万吨在日本。历年增长率为 15—18%, 并相信在未来的十年中将保持这种增长速度, 因为有机硅的生产方法在不断改进, 而石油化学产品的原料价格增长速度高于金属硅和氯甲烷, 这样就缩小了有机硅与有机聚合物之间的价格差别而有利于有机硅的发展。目前, 选用有机硅主要由于其优异性质, 而不是由于其价格。

有机硅产品种类很多, 每个较大有机硅生产商都向市场提供一千多种产品。有机硅产品的主要工业应用分配如下:

建筑业	20%
电气和电缆工业	30%
纺织和造纸工业	20%
化学工业	10%
金属和油漆工业	10%
医药应用	5%
其他	5%

硅油及衍生物产品占 40%。主要应用为: 脱模剂, 减震油, 绝缘材料, 液压油, 热传递油, 扩散泵油, 化妆品, 油漆添加剂, 聚氨酯和聚氯乙烯泡沫材料的泡沫稳定剂消泡剂, 电子和高压应用的减震和绝缘膏, 高低温润滑脂, 用于纺织、皮革和纸张的软化剂及疏水剂。

弹性体及衍生产品也占有机硅市场的 40%。1979 年世界上高温胶和室温胶各占 20%, 在西德两者比例为 1:2。高温胶用于生产各种耐热、耐候制件和在低温下有良好韧性的挤压件, 还用于电缆绝缘和高压绝缘体; 室温胶用于制造牙科的压痕模件和电气工业的灌封料。

硅树脂和有关产品占 15%。它们的主要应用为: 绝缘漆、填料及无机纤维粘合剂和抗腐蚀漆; 树脂预聚物和树脂也用作砖石防水剂。

有机硅产品的 5% 是官能团硅氧烷、甲硅烷基化剂、单体和齐聚物。

以上所介绍的市场分布情况仅是平均值, 根据各国情况不同又有所差异。例如, 美国所应用的砖石防水剂比欧洲低, 因为其建筑物多用木材。

1979 年西方世界有机硅消费情况大约为:

美国	41%	日本	17%
西欧	33%	其它	9% (不包括东方集团)

西欧有机硅消费增长情况如下:

年 份	消 耗(吨)	年 份	消 耗(吨)
1970	27000	1978	90000
1974	55000	1983	170000
1976	70000		

1979 年重要工业国的消费量为：

国 家	金额(西德马克)	国 家	金额(西德马克)
美国	约 13 亿	法国	约 1.75 亿
日本	约 5.1 亿	英国	约 1.75 亿
西德	约 3.4 亿	总计	约 25 亿

生产有机硅的国家有美国、日本、英国、法国、西德、东德、苏联和捷克等。主要生产公司及其生产情况介绍如下。

国 别	公司名称	占世界市场比例	备 注
美国	道康宁 (Dow Corning)	30%	
美国	通用电气 (General Electric)	15%	
美国	联合碳化物 (Union Carbide)	8%	
美国	斯塔夫-华克有机硅 (Stauffer-Warcker Silicones)	4%	华克化学公司占该 公司股份的51%
日本	信越化学 (Shinetsu Chemical)	8%	
日本	东连有机硅 (Toray Silicone)	5%	65%为道康宁公司 股份
日本	东芝有机硅 (Toshiba Silicone)	3%	50%为通用电气公 司股份
英国	帝国化学工业 (Imperial Chemical Industries)	4%	
	+ 道康宁在巴里的生产厂		
法国	罗纳-普朗克 (Rhone-Poulenc S.A.)	6%	
西德	拜耳 (Bayer AG)	6%	
西德	哥尔德斯密特 (Th. Goldschmidt AG)	2%	
西德	华克化学公司	9%	

美国四家公司总销售额约 6.5 亿美元(包括输出国外)。

华克化学公司有两个厂在巴西和墨西哥，通用电气公司有一个厂在荷兰的贝尔根，道康宁公司有一个厂在比利时的塞内费。

重要的有机硅生产商在欧洲市场约为 6 亿美元，分布如下：

华克化学公司	20%	拜耳公司	16%
道康宁公司	17%	帝国化学工业公司	10%
罗纳-普朗克公司	17%	通用电气公司	9%

哥尔德斯密特公司

6 %

联合碳化物公司

5 %

关于经互会国家的有机硅生产情况了解很少。据信这些国家的甲基氯硅烷生产能力达每年8万吨。其中, 2.5万吨在东德国营伦西特里兹化工厂, 5.5万吨在苏联和捷克。相当量的有机硅产品输出到经互会国家。

(二) 华克化学公司对有机硅工业的贡献

华克化学公司与斯塔夫-华克有机硅公司加在一起, 是世界有机硅第三大生产者, 占世界市场的13%。

华克化学公司也是第三个最老的生产者。从1947年在柏豪森厂开始, 到现在该厂有760人从事有机硅生产、研究和发展, 另外1300人从事金属硅及电子工业用高纯硅的生产和碳化硅的生产。所以华克化学公司有三分之一的人集中在硅化学领域中。

华克化学公司对有机硅工业的贡献不只限于开发市场, 在从事有机硅的33年中, 该公司对有机硅技术和应用的进展, 也作出了很多贡献。按开始廿五年中的重要贡献列举如下:

德国专利 899352: 以硅酮合金为基础的硅烷合成——能允许金属中有较多的杂质。

德国专利 920213: 耐热甲基有机硅树脂。

英国专利 765551: Si-H 硅氧烷用于合成。

美国专利 2789956: 用于纺织涂层的缩合催化剂。

英国专利 784501: 杰出流变性有机硅软膏。

英国专利 782333: 从H-硅烷和氯代芳烃合成苯基硅烷。

德国专利 958702: 甲基层压树脂。

德国专利 1058254: 以 PNCI_2 为催化剂的线型齐聚物。

德国专利 1016439: 纸张涂料。

1078266: 润滑软膏。

1163021: 牙齿压痕材料。

1097134: 硼硅氧烷弹性体。

1125878: 皮革浸渍剂。

1223387: 砖石防水剂。

1365095: 官能团硅烷。

英国专利 983912: 油漆原料。

英国专利 1019353: 消泡剂。

德国专利 1212727: 高撕裂强度热硫化橡胶。

1221010, 1224040: 有机硅泡沫材料。

德国专利 1224139: 石棉纸。

德国专利 1120690: RTV 密封剂。

最近8年的工作, 因大多数尚未发表, 因此不能予以评价。

在最初的25年中, 华克化学公司在应用领域中也做了大量的工作。

1949~1954年,

发展了许多电气绝缘材料，与洛克-苏勒公司共同设计制造了第一个完全有机硅绝缘的电动机。

与西门施公司共同制造了欧洲第一个干式变压器。

首先将软膏状硅油用于医药和化妆品中。

Si-H 硅氧烷为基料的织物整理剂。

第一个在欧洲用作砖石防水剂。

用具有卓越电性能的热硫化硅橡胶作电缆绝缘。

第一批有机硅绝缘的高压电动机。

首先将消泡剂用于食品加工。

1955~1957年:

用于纸张和皮革工业的有机硅的系统性开发。

1957~1966年:

用于油漆工业的共聚物树脂和油。

高压变压器润滑油脂。

特种脱模剂。

用于电气工业的层压树脂。

用于建筑和结构的密封剂。

高温软膏。

有机硅用于汽车工业。

硅橡胶用于修补。

耐碱消泡剂。

1966~1972年:

建筑防护中的巨大改进。

防油溢漏剂。

官能团硅烷。

改进的纸张涂料。

无溶剂有机硅树脂。

在最近八年中，华克化学公司也取得了很多成绩，例如导电硅橡胶，加成型及紫外光固化有机硅，新的共聚物和接枝聚合物等，使有可能在产品性质及工作条件方面有巨大改进。

此外，华克化学公司在降低有机硅原料及生产成本方面的贡献，如硅烷合成，甲醇醇解，连续烷基化及水解和连续缩聚等，将分述如后。

五、甲基氯硅烷的合成

(一) 概 况

华克化学公司1966年以前用的是搅拌床，产量达500(吨/月)以后开始用流化床。大型搅拌床难于导出反应热热点(500~600℃时，引起积碳)，还存在搅拌叶磨损及搅拌轴密封困难等问题。

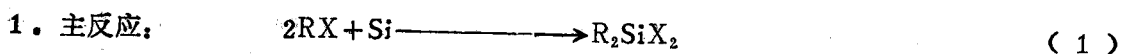
1969年开始建设一座新的有机硅厂，1972年6月26日其氯硅烷部分投入运转。据补充资料，该厂叫“诺德法布里克”，是在一块空地上建设起来的，其有机硅产品能力为1000(吨/月)，估计氯硅烷生产能力约2000(吨/月)。

由其1972年资料的图中可见，它设有两台硅粉贮罐，估计其直径为3.5~4米，高度约20米。在图上只看到一台流化床反应器，估计其直径为2.5~3米、高度约12米，无明显的扩大段，似乎还预留着供安装第二台流化床的位置。这些设备放在只有五跨度长度的水泥平台上。在平台前侧有一气动设备，供气流输送硅粉之用。此框架后面为控制办公楼，有集中控制室。合成厂房后侧为精馏部分，有一台加压脱 CH_3Cl 塔，估计直径约1.7~2米、高度38~40米(每层平台约4米)。另二台精馏塔估计直径约4~4.5米、高度为51.1米(每层平台约8米)。据介绍，三个塔均系板式塔(bell板)。另有二台 N_2 气贮罐，估计直径约为3米、高度约30米，其中 N_2 气压力为30巴。精馏装置再过去，是集成的废气洗涤、焚烧装置，有三层框架。由图还可见到三台文氏洗涤器。据资料介绍，为了保护环境，将所有贮槽集中于一水泥池内，这样一旦有泄漏也不致危及地下水。资料强调要十分注意防止硅烷同水接触，以免引起腐蚀，不然可能导致危险后果。在不正常条件下，所有控制阀可以自动切换到紧急操作状态，如切断蒸汽、开启安全阀及所有危险部分充 N_2 气等。粉体均气动输送，这样解决了尘埃污染问题。72年6月以后还增设了进一步的精馏及连续水解装置。

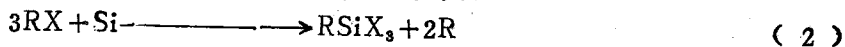
由幻灯片观看了该厂的目前情况(1979年情况)。看到在进厂处有三个料仓，估计其直径约为4~5米、高度为50米或更高些，过去用作碳化钙贮仓，现在改作不同粒度硅粉的贮仓，每台可存放1600(吨)，今后还将建造第四台贮仓。由幻灯片又可见到，有两台流化床，无扩大段；在原来的两台51.1米高塔位置上仍有两个塔，塔上平台十分密集，从第一层平台向上数共计有23层平台(估计一层2米)。另外新设一个高约七层的框架，内设一塔(据介绍系轻组分塔)，它除框架外约每层6米外，没有外加的平台。在罐区内一排共有六台大罐，后面有几台小些的罐，大罐为硅烷贮罐，每台容积为200(米³)。除集中控制及办公楼外，约为露天布置。

(二) 工艺条件

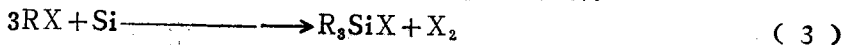
合成甲基氯硅烷的主要反应方程式及其催化机理，见图1及图2。



2. 主要的副反应如下式，所得自由基R，部分进行进一步的反应，部分则分解生成进一步副产物： RSiHX_2 或 R_2SiHX ，同时得到分散性很高的碳。



3. 另一副反应生成 Cl_2 ，如下式，此自由Cl基进一步影响反应的进行。



4. 自由Cl基的反应之一即生成四氯化硅：



副反应

RSiHX_2

R_2SiHX

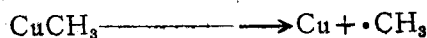
图1 总反应方程式

罗乔的假设:

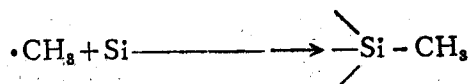
1. 铜与氯甲烷反应生成甲基铜及氯化亚铜:



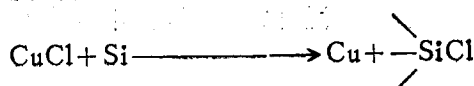
2. 在反应温度下, 甲基铜是不稳定的, 250℃时, 它在0.003秒时就分解成金属铜及甲基:



3. 放出的甲基有使元素硅甲烷化的倾向:



4. 同时, 在250°或以上温度, 氯化亚铜按下式为元素硅所还原, 又回收成铜, 继续上述反应:



5. 从而总的反应式为

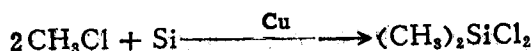


图 2 催化反应机理

二甲基二氯硅烷(简称 M_2)产率不仅同过程本身的选择性有关, 还与温度、催化剂、惰性气体、浓度、流速及原料种类及品位等因素有关。

原则上, 温度越低越好, 温度升高时 M_2 产率下降, 反应可以经引发直接到反应温度, 根据目前对催化剂及过程的掌握, 反应可以立即开始没有困难。为达一定时空得率所需反应温度与硅的种类及催化剂关系密切。温控精度约为 5℃, 一般大型反应器的温度不易波动。过去为了控制反应, 曾使用过惰性气体, 但现已无此必要了。

在专利文献中, 提出了各种 Si 的生产方法和加入各种催化剂及用 Si 与催化剂的合金来生产硅烷的方法, 其中有些互相矛盾, 是由于使用了各种不同种类的 Si。合成反应受 Si 的纯度及其结构的影响。通用型 Si 之纯度约为 96%, 其耗电量约为 12000 (度/吨), 而供有机硅生产的专用型 Si 之纯度为 98% 以上, 其耗电量约为 14000 (度/吨)。硅的纯度与原料质量及熔炼工艺关系大, 华克化学公司具有高纯 Si 的生产专利。

合成 M_2 时, Si 的纯度以 98% 为宜。一般生产两种类型的硅, 一为一般用, 一为有机硅原料用。硅在挪威、瑞典、法、德、意、加、美、巴西、南非、印度有生产。Si 中之 Al 含量应低于 0.4%, Al 促进分解反应使一甲基三氯硅烷含量增加。以 Si-Al 合金形态存在的 Al 比铝硅酸盐更有害。Si 中之 Pb 含量不应超过 15 ppm, 它是催化毒物, 如达 100 ppm 会使反应完全停止。含 Fe 量应低于 0.8%, 虽然它不影响反应, 但却积累于反应器内使其有效体积减小。纯度高于 99.9% 的 Si 难于引发反应, 并不适合于甲基氯硅烷合成。

Si 粉的粒度及其分布很重要, 它应适合于流态化要求, 要根据床型、床径及流化条件, 选择适宜粒度。粗粒子反应慢, 而细粒会使夹带量增加。华克化学公司经三级破碎将 30~80 (毫米) Si 块制成所需粉末。可以采用各种粉磨机(如球磨机、滚筒磨等), 但须通 N_2 (含 O_2 小于~7%) 保护, 以防爆炸(硅粉爆炸极限浓度为 10% O_2)。故磨粉及筛分(一般用震动筛)装置, 也是很重要的。

Si 粉的表面氧化程度影响其活性及反应诱导期, 暴露于空气中的 Si 表面上会生成氧化

物，如果氧化程度不大仍可使用，否则需要进行处理。

10年前引发反应常常发生困难，有时甚至需要两天，但现经研究催化剂及 Si 粉，已能做到立即引发启动。正确地检验 Cu 与 Si 是十分重要的。

铜及亚铜化合物为最常用的催化剂，其来源种类、纯度及制法，代表了决定性因素是一个技术关键。华克化学公司使用了 20 年 CuCl 催化剂，它对 Si 粉质量不甚敏感，但在还原时易生成 SiCl_4 及 C，而且 M_2 选择性较差，大量生产也存在一些问题。因此，1974 年改用了 Cu 粉催化剂，仅在引发需要时使用一些 CuCl 催化剂。据介绍 Cu 粉催化剂是用“Fe 置换沉淀法”制造的，外购的主要原料为 CuSO_4 溶液。铜催化剂表面应具有一定的氧化程度及特定的结构，其粒度应满足流化床中均匀分布的要求。铜催化剂—Si 粉—助催化剂（多元）是一个统一的体系，应相互适应，有时同一种催化剂而采用不同的原料硅时，过程效率会有很大差异。

华克化学公司花费 30 多年时间付出很大代价才解决了这些问题，由于开发了有关技术，原料消耗定额大幅度下降了。

工业生产的普通 CH_3Cl 能满足合成甲基氯硅烷的要求，均经 H_2SO_4 净化， H_2O 含量在 10 ppm 以下，用 H_2SO_4 可同时去除二甲醚。 CH_3Cl 中含有微量硅烷不影响反应；但二甲醚含量 $> \sim 1\%$ ，就会大大影响反应。如含 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 反应后生成乙基单体会使硅烷的分离发生困难，应预先采用分馏的方法分离除去。用硅胶、分子筛干燥 CH_3Cl 有可能使其表面被有机硅逐渐覆盖，而且也不能同时去掉二甲醚，故不用吸附法脱水。

以上所有因素均影响效率及选择性，在适宜条件下， M_2 在粗硅烷中可达 80~90%。实际上，仅在 Si 粉质量好、 M_2 需要量大时才追求高选择性，一般情况下 $\sim 80\% \text{M}_2$ 为经济合理。

(三) 生产过程

1. 合成

合成甲基氯硅烷的工艺流程，见图 3、图 4A 及图 4B。

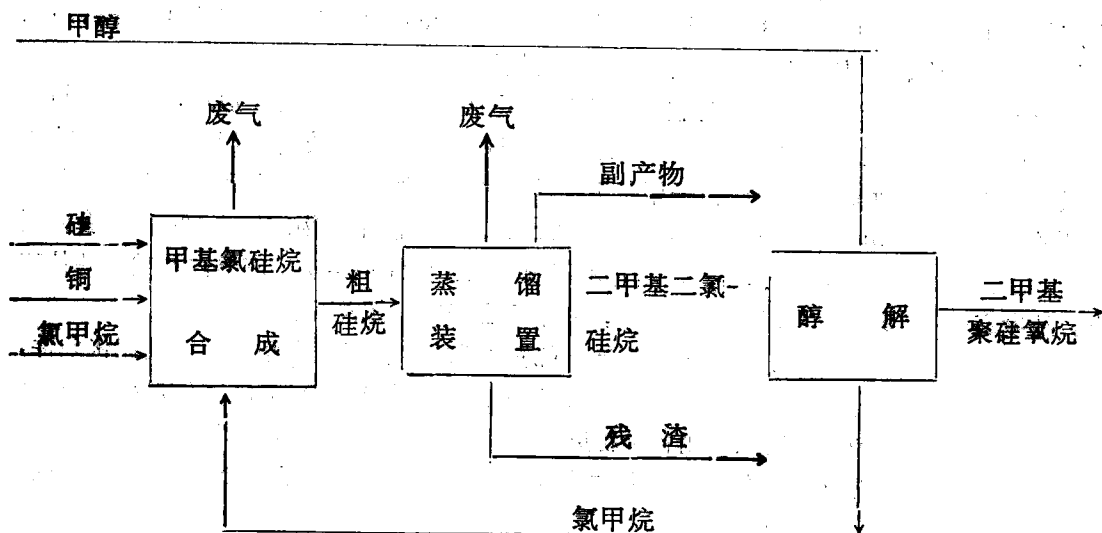


图 3 甲基氯硅烷方块工艺流程图

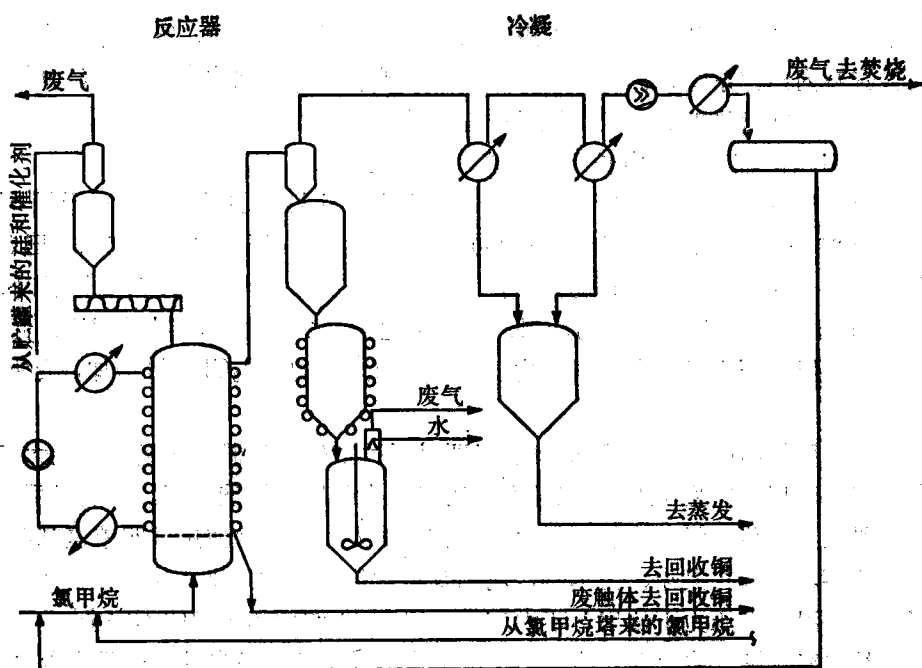


图 4A 甲基氯硅烷合成

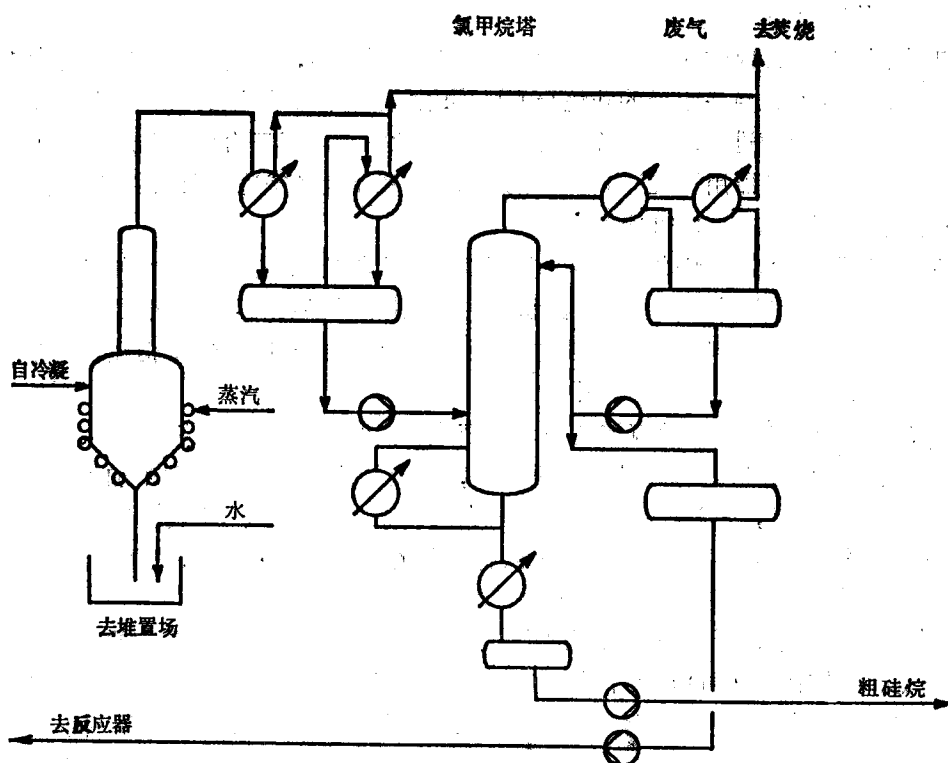


图 4B 甲基氯硅烷合成

华克化学公司开发的甲基氯硅烷合成用流化床，是用碳钢制成的，它装有特殊的筛板和非常有效的夹套及内冷却系统，目的为防止过热使高沸物及碳将触体表面覆盖，以保证正常运转。据称床内无局部过热现象，无气流粉碎等构件，筛板为碳钢，能长期运转，仅有时在表面上沉积一些 SiO_2 。筛孔大小由长期试验结果而确定。

小装置需要预热 Si 粉 (~100 吨/月)，大装置不预热 Si 粉，加料前不另行干燥 Si 粉。

反应温度为 $280\sim 320^\circ\text{C}$ ，多半在 $280\sim 300^\circ\text{C}$ 下运转。反应压力之设计值为 5 巴(表压)，但实际上多半采用 $1.5\sim 2$ 巴，当 Si 粉质量高、需要增加产量及允许 M_2 含量较低时，可采用较高压力。10 年前由于 M_1 等副产物过剩，曾采用过 M_1 之催化重排(制 M_2 等)，但现已不存在这个问题。当提高压力时，由于副产物及粗硅烷中溶解的 CH_3Cl 含量增加，会使蒸馏负荷加大。

反应热经冷却系统中的循环热载体带出，必要时通过空气冷却器将热量散发到大气中去。现已将反应热回收利用，发生 $1.2\sim 6$ 巴蒸汽，可满足全装置的热能需要。当启动反应器时，热载体在冷却器处走近路，经电热器进行循环。据云，作为热载体曾使用过四苯氧基硅烷，由于自己制备较费事，而且有臭味、易水解，现已改用市售的矿物油热载体。他们认为也可用联苯醚，但要在 5 巴左右压力下使用，不大方便，用 H_2O 作循环热载体不安全。

离开反应器的富硅烷气体含有大约 $\frac{1}{3}$ 的硅烷及 $\frac{2}{3}$ 的 CH_3Cl 。经旋风分离器除尘之后气体进入多级冷凝器，将硅烷冷凝分离。

把硅烷冷凝液加入单级蒸发器进行蒸发，在蒸发馏出的冷凝液中含有 $10\sim 25\%$ 溶解的 CH_3Cl ，在固体残渣中含有少量硅烷。

在加压分馏塔中(最高 16 巴)将 CH_3Cl 与硅烷进行分离，塔釜最高操作温度为 190°C ，塔顶最高温度为 70°C 。将一定量的硅烷与 CH_3Cl 混合物由地下贮罐泵入塔柱，一部分 CH_3Cl 冷凝液经回流槽进入塔，剩余部分流入地下贮罐，再用于合成。脱除 CH_3Cl 的粗硅烷流入地上贮罐。蒸发器用 15 巴加热蒸汽加热，冷凝器及塔釜冷却器用空气冷却，废气冷却器及蒸馏冷却器用冷冻剂 R 12 冷却。

在旋风除尘器中分离出来的热粉尘在其下部贮罐中被冷却，把它间断地转移到第二贮罐，冲水变成悬浮液送往回收单元。据介绍此粉尘经酸溶解、沉淀分离 Al 等杂质后用铁置换回收铜，制成催化剂反复使用。华克化学公司也掌握了粉尘中硅的回收方法，但还没有安装设备。主要的回收铜来源为粉尘，由废触体中回收的铜较少。

流化床反应器出口混合气冷凝液的简单蒸馏残渣，经冲水送去焚烧或丢弃。

当反应效率、选择性或 CH_3Cl 产率下降时，将废触体排卸出去，即不加入新鲜 Si 粉，停止反应。停止反应时，一般在反应器中残留大约一半由 Fe、C、Si 及少量 Cu 等组成的惰性物质。随 Si 的质量不同，一般废触体中只有加入的硅总量之 $2\sim 3\%$ 残留于其中。回收废触体中之 Cu 制成催化剂循环使用。反应器可操作 $4\sim 6$ 个星期。

在每个生产周期中，开始一、二天之内产品中 M_2 含量迅速上升，反应前期的 M_2 含量较高，稳定一段时间后(约 2 周)开始下降，最后较快地下降。一般 M_2 含量下降到约 75% 时停止反应，根据 M_2 价格及需要量等情况灵活处理。两个生产周期之间的间隔时间 30 至 50 小时，包括降温，更换一些阀门、垫及填函等，床内无结块、结壁现象，不必清炉。

合成废气含有 CH_4 、 H_2 及 CH_3Cl 等，经压缩冷凝回收其中约 98% CH_3Cl ，送往合成过程循环使用。没冷凝的气体，如 CH_4 、 H_2 及微量 CH_3Cl 等，送往洗涤、焚烧装置。每当停