

Discussion on Feasibility of Disproportionation of Silicone Azeotrope

Fenglei Yang

Tangshan Sanyou Silicon Industry Co., Ltd., Tangshan, Hebei, 063305, China
Hebei Province Organic Silicon New Material Engineering Technology Research Center, Tangshan, Hebei, 063305, China

Abstract

The paper introduces the main utilization methods and treatment status of organosilicon azeotrope, and discusses the significance, principle, safety and feasibility of disproportionation reaction of organosilicon azeotrope.

Keywords

silicone azeotrope; catalytic cracking; methylchlorosilane monomer; silicon tetrachloride

有机硅共沸物歧化利用可行性讨论

杨凤磊

唐山三友硅业有限责任公司, 中国 · 河北 唐山 063305
河北省有机硅新材料工程技术研究中心, 中国 · 河北 唐山 063305

摘要

论文介绍了有机硅共沸物的主要利用途径及处理现状, 探讨了有机硅共沸物歧化反应的意义、原理、安全性及可行性。

关键词

有机硅共沸物; 催化裂解; 甲基氯硅烷单体; 四氯化硅

1 引言

由一氯甲烷和硅粉反应, 制备二甲基二氯硅烷 (M2) 的过程、反应复杂, 副反应多, 是一个具有较强热效应的多相催化反应, 实际生产中较难控制, 副产物种类繁多^[1]。除主要的产物 M2 外, 还会产生 10%~15% (wt) 左右的其他氯硅烷副产物, 包括废触体、低沸物、共沸物和高沸物等^[2]。其中废触体可通过酸浸泡、氧化的方式回收夹带的催化剂铜^[3], 也可进一步转化生成甲基氢氯硅烷或 SiCl₄^[4], 用于有机合成、光伏发电产业的单晶硅原料等; 低沸物可通过与甲基三氯硅烷混合后进行歧化反应制得 M2; 高沸物可通过催化裂解制得 M2。

有机硅共沸物应用领域狭窄, 由于 SiCl₄ 与三甲基一氯硅烷形成共沸物难于分馏提纯, 通过其它方法进行分离后得到的氯硅烷单体经济附加值低, 存储过程具有一定的安全隐患及环保风险, 因此共沸物处理已成为单体企业急需解决的

难点问题。有机硅共沸物主要是指为 SiCl₄ 和三甲基一氯硅烷 (M3) 形成的共沸物, 除此之外共沸物中还含少量二甲基一氯硅烷 (M2H)、甲基氢二氯硅烷 (MH) 及暂时无法确定的未知组分。对于 200 kt/a 产能的有机硅单体企业, 其年产有机硅共沸物约 600~800 t。本文介绍了有机硅共沸物的主要利用途径及处理现状, 探讨了有机硅共沸物歧化反应的意义、原理、安全性及可行性, 以期有机硅共沸物的有效回收利用提供技术参考。

2 有机硅共沸物处理现状

目前, 有机硅共沸物最经济的处理方式是利用高沸转化进行处理, 无需新增装置或设备, 该方法主要是共沸物与甲基氯硅烷合成过程中产生的高沸物混合, 以三正丁胺、N, N-二丁基 -1- 丁胺等为催化剂, 进行催化裂解反应生成 M2。但因 SiCl₄ 转化率较低, 导致高沸转化产出的粗单体中的 SiCl₄ 含量增加, M2 含量下降, 此部分粗单体兑入流化床生成的甲

基氯硅烷混合单体中后,会造成甲基氯硅烷单体精馏系统中的 SiCl₄ 含量增加,进而与 M3 形成更多的共沸物,导致共沸物总量显著增加,同时使单体精馏系统一甲含氢塔、共沸塔、三甲塔等的生产负荷明显增加,影响了塔的分馏效果,甲基氯二氯硅烷(MH)、三甲基一氯硅烷(M3)中 SiCl₄ 含量均增加,直接影响副产单体产品质量。

3 有机硅共沸物利用途径

有机硅共沸物的利用途径目前主要有 4 种。

3.1 共沸物酯化分离

该方法是在有机硅共沸物中添加可提供羟基的化学物质,使其与 SiCl₄ 发生部分水解反应生成 HOSiCl₃ 或 (HO)₂SiCl₂, 破坏 SiCl₄ 与 M3 的共沸平衡,从而分离出经济价值较高的 M3。优点是连续生产、效率高,缺点是装置投资大、工艺流程长,产物硅酸酯的市场需求量低。

3.2 恒沸精馏分离

通过在有机硅共沸物中加入第三组分,使共沸物中的 SiCl₄ 或 M3 与其形成沸点更低共沸物,增大 SiCl₄ 与 M3 组分间的相对挥发度,进而分离提纯,最常使用第三组分为 CH₃CN, SiCl₄ 与 CH₃CN 形成新的共沸物而使 M3。缺点是新的共沸物组成要求严格,乙腈与 SiCl₄ 不分层, M3 易被其它物质污染,精馏纯化步骤长,且乙腈为中等毒性物质,不易回收。

3.3 水解

在有机溶剂中,最常使用的是二甲苯作为溶剂,控制 SiCl₄ 水解速度,破坏 M3 与 SiCl₄ 的共沸平衡,使 M3 分离。缺点是需要使用二甲苯等高沸点有机溶剂,后处理步骤较复杂,工艺流程长。

3.4 裂解歧化

将有机硅副产物高沸物、共沸物、低沸物、甲基三氯硅烷(M1)按体积比 1:(0.1~1):(0.1~1):(0.1~1)混合后,使用三氯化铝催化剂进行歧化反应生产 M2, M2 收率高于 50%,既具有经济价值,又产生社会效益^[5]。

4 有机硅共沸物歧化反应的意义

有机硅共沸物歧化反应的意义在于:一是能提高有机硅共沸物的利用率,解决共沸物处理难题;二是因 M3 价格较高,利用 M1、M3 歧化生产 M2 成本较高,以共沸物代替 M3 进

行歧化制备 M2 后,能有效降低 M2 的生产成本;三是通过三氯化铝催化,能够提高 SiCl₄ 处理效果。谭军等人研究发现,以三氯化铝为催化剂,在未添加助催化剂 MH 的条件下, M3 与 SiCl₄ 可发生歧化反应生产 M2、M1, SiCl₄ 转化率可达 65%~87%^[6]。

5 有机硅共沸物歧化反应原理

其中,表 1 为有机硅共沸物组成。

表 1 共沸物组成

组分	质量分数 % (wt)
CH3Cl	0.15
M2H	0.06
MH	14.25
SiCl4	7.26
M3	58.97
ΣX	19.264
M1	0.004
高沸物	0.042

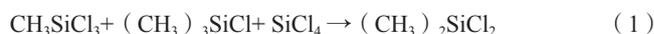
注:表中 ΣX 代表未知组分之和。

有机硅共沸物歧化反应需加入 M1,因共沸物中含 MH,仅需在含氢量不足的情况下补加 MH。利用共沸物中的 M3 与 M1、SiCl₄ 进行甲基与氯的交换,可生产 M2。根据共沸物中 M3 含量核算 M1 添加量,使 M1 量稍高于 M3,以提高 M3 转化率, MH 添加量为 M1、M3 总质量的 3%~15%(wt)。按共沸物中 M3 与 M1 的质量比为 0.9:1 计算,共沸物歧化反应原料组成见表 2。

表 2 共沸物歧化反应原料组成

组分	质量分数 % (wt)
CH3Cl	0.09
M2H	0.035
MH	8.61
SiCl4	4.38
M3	35.63
ΣX	11.64
M1	39.59
高沸物	0.025

有机硅共沸物的歧化主要反应见式 1。



根据原料组成及反应原理可推断歧化产物组成为反应生成的 M2、剩余的反应物 M1、M3、MH 以及少量 SiCl₄、CH₃Cl、未知组分。可推断尾气中主要含有 CH₃Cl、SiCl₄、未知组分、微量 MH 等,上述尾气可与甲基氯硅烷单体精馏工序尾气放

空合并处理。反应剩余釜料主要为高沸点甲基氯硅烷混合物，可通过周期性排渣送后水解处理。

6 反应安全性

甲基氯硅烷的歧化反应均通过甲基与氯的交换实现，共沸物歧化、低沸物歧化也均属于甲基氯硅烷的歧化反应，目前低沸物歧化的工业应用广泛，操作安全稳定。低沸物沸程小于 40℃，共沸物沸程为 42℃~58℃，由于反应过程中体系内的压力主要来自于甲基氯硅烷单体蒸汽，低沸物歧化的原料组成中主要包含氯甲烷、四甲基硅烷、M2H、MH、M1、未知物等，150℃时上述组分的饱和蒸汽压见表 3。150℃时共沸物歧化反应主要原料的饱和蒸汽压见表 4。

表 3 低沸物歧化反应原料的饱和蒸汽压

组分	饱和蒸汽压 /MPa
CH ₃ Cl	7.4
(CH ₃) ₄ Si	2.9
M2H	2.4
MH	1.66
M1	0.93

表 4 共沸物歧化反应原料的饱和蒸汽压

组分	饱和蒸汽压 /MPa
MH	1.66
SiCl ₄	1.19
M3	1.1
M1	0.93

对比表 3 与表 4 可见，共沸物歧化反应原料混合物的蒸汽压低于低沸物歧化反应原料混合物的蒸汽压。共沸物歧化反应中可通过冷凝回流有效调控系统压力，反应安全性高于低沸物歧化。

7 结语

有机硅共沸物作为有机硅单体生产过程中不可避免副产物，探索其有效的回收利用途径势在必行；有机硅共沸物歧化反应具有较好的理论支撑和可行性，可拓宽其有效利用途径；有机硅共沸物歧化反应的安全性高于目前已工业化的有机硅低沸物歧化。

参考文献

- [1] 牛言文. 有机硅单体共沸物分离工艺设计研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [2] 李书兵, 周治国, 颜昌锐, 等. 有机硅高沸物裂解生产初探 [J]. 有机硅材料, 2015(01):42-46.
- [3] 崔跃. 有机硅废触体的综合利用 [J]. 中国化工贸易, 2018(18):226.
- [4] 严世成. 有机硅废触体合成四氯化硅新技术的研究 [J]. 东北电力大学学报, 2010(06):36-39.
- [5] 孙峰, 吴忆南. 一种综合处理有机硅副产物的方法 :CN, 103613608B[P]. 2013-12-09.
- [6] 谭军, 欧阳玉霞, 孙萍, 等. 三氯化铝催化有机硅单体副产共沸物歧化反应密度泛函理论研究 [J]. 化工学报, 2015(05):1730-1737.