

# Resource Utilization of Methyl Chlorosilane with High Boiling Point

Dongli Han

Tangshan Sanyou Silicon Industry Co., Ltd., Tangshan, Hebei, 063305, China

## Abstract

The experiment proves that the high-boiling methyl chlorosilane produced in the process of dimethyl rectification and the high-boiling methyl chlorosilane in the crude monomers produced by the catalytic cracking method, and the methyl chlorosilane with a boiling point lower than 140 °C is separated. After hydrolysis and washing, the prepared high-boiling silicone oil has clear and transparent appearance, moderate viscosity, no reverse acid phenomenon, no emulsification during washing, and it is easier to achieve separation of water and oil. Based on the experimental technical indicators, it was promoted into production practice, and the resource utilization of high-boiling methyl chlorosilane was successfully achieved, effectively alleviating the safety and environmental problems caused by the treatment of high-boiling materials.

## Keywords

high boiling methyl chlorosilane; catalytic cracking; high boiling silicone oil; resource utilization

# 高沸点甲基氯硅烷的资源化利用

韩东利

唐山三友硅业有限责任公司, 中国·河北唐山 063305

## 摘要

通过实验证明了二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷以及催化裂解法产出粗单体中的高沸点甲基氯硅烷经过分离后, 采出的沸点低于 140°C 的甲基氯硅烷。经水解、洗涤后, 制备的高沸硅油外观澄清透明、粘度适中、无反酸现象、洗涤过程中无乳化现象, 较易实现油水分离。以实验技术指标为依据, 推广至生产实践当中, 成功实现了高沸点甲基氯硅烷的资源化利用, 有效缓解了高沸物处理带来的安全、环保问题。

## 关键词

高沸点甲基氯硅烷; 催化裂解; 高沸硅油; 资源化利用

## 1 引言

近几年, 有机硅粗单体的产能持续增长, 有机硅行业整体技术水平逐步提高, 不仅氯硅烷单体、甲基硅氧烷混合单体、二甲基二氯硅(简称二甲)水解物等主要产品的产量、质量大幅提高, 但副产物的处理技术仍需进一步完善提高, 受国内安全、环保形势的影响各类氯硅烷副产物的回收利用技术更是决定了企业的生存与发展, 高沸点甲基氯硅烷(简称高沸物)由于组分复杂、附加值低、易水解产生 HCl、利用途径单一、对生态环境危害大等问题<sup>[1]</sup>。近几年, 流化床在生产二甲的过程中生成的高沸点甲基氯硅烷混合单体一般

通过催化裂解法进行利用<sup>[2-3]</sup>, 但催化裂解后生成的甲基氯硅烷混合单体中高沸点甲基氯硅烷含量约为 15%, 其各组分的沸点在 70.2-155°C 之间, 由于此部分高沸中含有的硅硅键、硅碳硅键很少, 尤其是沸点低于 140°C 的组分大多为单硅烷, 因此无法通过催化裂解法转化利用, 此外, 生产的二甲在精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷同样难于利用, 对于年产 20 万吨的粗单体的氯硅烷单体企业, 催化裂解法产出的高沸点甲基氯硅烷量约为 1800 吨, 二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷量约为 2000 吨。

本工作研究了高沸点甲基氯硅烷的资源化利用, 通过对高沸物的精馏分离, 沸点低于 140°C 的甲基氯硅烷高沸物用于生产高沸硅油, 沸点高于 140°C 的甲基氯硅烷高沸物用于

【作者简介】韩东利(1968-), 男, 三级专家, 从事有机硅生产及技术管理工作研究。

返回高沸转化工序继续循环利用,无法转化的高沸物由高沸转化釜排渣。

## 2 实验部分

### 2.1 主要原料

二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷,高沸物含量 $\geq 97\%$ ;催化裂解法产出的高沸点甲基氯硅烷,高沸物含量 $\geq 95\%$ 。

### 2.2 分析表征

各组份含量分析:采用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪测试,柱温箱温度 50~120℃、汽化室温度 180~200℃、检测器温度 230℃,载气为氢气、纯度为 99.9%、流量 55 mL/min,采用 DB-1701 气相毛细管色谱柱。粘度采用乌氏粘度计进行测定。

### 2.3 实验方法

分别取 200g 二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷、催化裂解法产出的粗单体中高沸点甲基氯硅烷,置于三口瓶中,三口瓶上部增加精馏管,精馏管顶部连接冷凝管,冷凝后的液体通过锥形瓶进行收集,收集好的液体进行称重,计算采出比例,通过温度计分别监测三口瓶内液相、精馏管顶

部气相采出温度,三口瓶后增加一级烧杯,装有 85% 硫酸用于尾气的处理以及高沸物与空气的隔绝。采出的高沸点甲基氯硅烷进行水解反应制备高沸硅油,经过分层、洗涤试验,观察试验现象并分析制备高沸硅油指标。

高沸点甲基氯硅烷精馏实验示意图如图 1 所示。

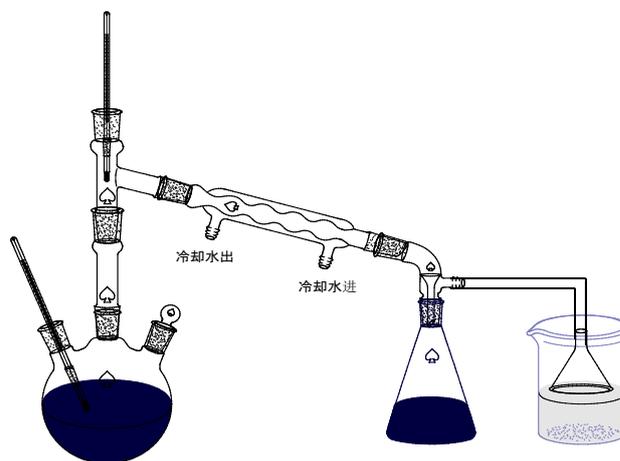


图 1 高沸点甲基氯硅烷精馏实验

### 2.4 实验结果

(1) 二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷实验结果如表 1 所示。

表 1 二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷实验结果

甲基氯硅烷采出点温度	甲基氯硅烷采出比例	高沸硅油产出率	油水两相分层效果	外观	返酸现象	高沸硅油粘度黏度
130℃	48.6%	67.4%	分离效果好,无乳化现象	澄清透明	有	4.6cs
140℃	61.6%	64.2%	分离效果好,无乳化现象	澄清透明	无	17cs
145℃	68.1%	58.7%	分离效果一般,升温可提高分离效果,有乳化层存在	半透明浅黄色	有	28cs
150℃	86.7%	40.8%	随水洗次数增加,油相变乳浊状,两相液面有乳化层,提高碱洗温度可改善分离效果	澄清透明	无	46cs

(2) 催化裂解法产出的粗单体中高沸点甲基氯硅烷实验结果如表 2 所示。

表 2 催化裂解法产出的粗单体中高沸点甲基氯硅烷实验结果

甲基氯硅烷采出点温度	甲基氯硅烷采出比例	高沸硅油产出率	油水两相分层效果	外观	返酸现象	高沸硅油粘度黏度
130℃	21.5%	68.3%	分离效果好,无乳化现象	澄清透明	有	3.7cs
140℃	43.2%	62.7%	分离效果好,无乳化现象	略有浑浊	无	21cs
145℃	68.4%	46.5%	分离效果一般,有交联物生成	半透明浅黄色	无	37cs
150℃	91.6%	0	水解过程中发生交联,未得到高沸硅油产品	-	-	交联

### 3 实验推广至生产实践中

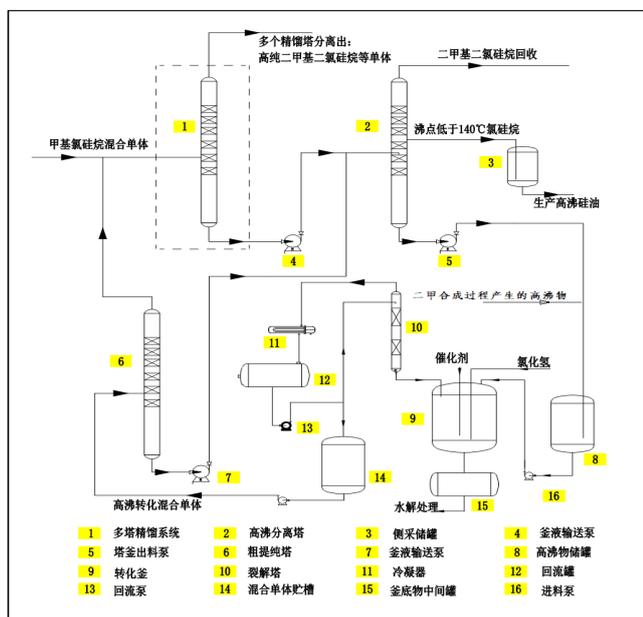


图2 高沸点甲基氯硅烷的资源化利用流程简图

高沸点甲基氯硅烷的资源化利用流程简图如图2所示,流化床产出的甲基氯硅烷混合物经过多个精馏塔分离系统1分离出高纯二甲基二氯硅烷(简称二甲)等单体后,剩余的高沸点甲基氯硅烷经釜液输送泵4送至高沸分离塔2,经高沸分离塔分离塔顶对高沸物中的少量二甲进行回收,由侧线采出沸点低于140℃的高沸物存储在侧采储罐中,最后用于水解制备高沸硅油,高沸分离塔塔釜沸点高于140℃的甲基氯硅烷经塔釜出料泵5送至高沸物储罐中,做为催化裂解的原料在转化釜9中进行反应,使高沸点甲基氯硅烷转化为单硅烷,主要的有效转化组分为含有硅硅键、硅碳硅键的氯硅烷,转化后经冷凝器11冷凝器后存储在混合单体槽14中,然后送至粗提纯塔6进行分离,粗提纯塔6顶部采出沸点低于二甲基二氯硅烷沸点的单硅烷,与流化床产出的甲基氯硅烷混合物一同进入精馏塔分离系统1,粗提纯塔6塔釜沸点较高的氯硅烷经釜液输送泵7送至高沸分离塔2进行分离,沸点既高于140℃又因不含有硅硅键、硅碳硅键而无法催化裂解的高沸点甲基氯硅烷由转化釜底部排渣至釜底物中间罐15中,最后水解处理。

通过对高沸点甲基氯硅烷的资源化利用,实现了二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷以及催化裂解法产出粗单体中的高沸点甲基氯硅烷梯级循环利用,有效减少了高沸点甲基氯硅烷的排放量,以实验为依据,通过对高沸分离塔2

工艺指标的优化摸索,侧采比例可达到60%以上,与实验水平相当,此外,经过高沸分离塔2分离后,塔釜物料中含有硅硅键、硅碳硅键的甲基氯硅烷得到浓缩,催化裂解效率提高,催化裂解产出的混合单体中目标产物二甲的组分含量提高2个百分点。相对于20万吨的粗单体产能,年可减少高沸点甲基氯硅烷排放量约2330吨,同时侧采的沸点低于140℃的甲基氯硅烷可产出高沸硅油约1080吨。

### 4 结论

(1) 实验证明,二甲精馏过程中产生的高沸点甲基氯硅烷以及催化裂解法产出粗单体中的高沸点甲基氯硅烷经过分离后,分离出的沸点相对较低的甲基氯硅烷均能够满足高沸硅油制备要求。

(2) 实验中采出温度越高,油水两相分层难度加大,在水解、水洗,碱洗过程中易发生乳化。采出的沸点低于140℃的甲基氯硅烷水解、洗涤过程易控制,制备的高沸硅油外观澄清透明,粘度适中,无反酸现象,洗涤过程中无乳化现象,较易实现水油分离。为高沸点甲基氯硅烷的资源化利用提供了技术依据。

(3) 通过实验的技术指标为依据,推广至生产实践当中,有效实现了高沸点甲基氯硅烷的资源化利用,经采出制备高沸硅油、循环裂解后,高沸点甲基氯硅烷年外排量减少约2330吨,降低水解劳动强度的同时大大减少了水解后的危险固体废弃物的固渣量,年可节约处理费用350万元以上。

(4) 沸点低于140℃的甲基氯硅烷采出后年可生产高沸硅油约1080吨,年可增效200万元以上。

(5) 剩余沸点高于140℃高沸点甲基氯硅烷中硅硅键、硅碳硅键得到有效浓缩,催化裂解率提高。

(6) 高沸点甲基氯硅烷的资源化利用,实现了高沸点甲基氯硅烷的梯级利用,有效缓解了高沸物处理带来的安全、环保问题。

### 参考文献

[1] 刘秋艳,赵由春,王炳涛,等.有机硅高沸物催化裂解制甲基氯硅烷工艺的研究[J].唐山师范学院学报,2016(05):47-49.  
 [2] 朱炜,谢铭祺.催化裂解有机硅高沸物的工艺,CN201910215202.0 [P].2019-8-30.  
 [3] 蔡冬利,张蕾.催化裂解法处理有机硅高沸物[J].化工环保,2017(04):487-490.