

反应压力对甲基氯硅烷合成过程的影响

罗务习, 王光润, 王金福, 金涌

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 实验研究了反应压力对甲基氯硅烷合成反应中反应速度和二甲基二氯硅烷(M₂)选择性的影响. 结果表明, 随着反应压力的升高, 反应速度显著增加, 硅粉的转换率基本不变, 但是压力过高会导致 M₂ 选择性下降. 因此, 实际生产中反应压力不宜太高, 推荐在 0.3 MPa 以下操作. 通过实验还发现, 反应压力波动对反应的影响是可逆的.

关键词: 甲基氯硅烷; 反应压力; M₂ 选择性

中图分类号: TQ 013.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2004)05-0410-05

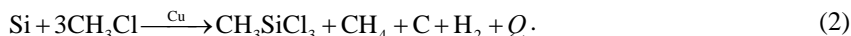
1 前言

有机硅材料是指含有 Si-C 化合键的一类高分子聚合物, 其具有半无机、半有机的特殊结构, 因而具有优良的耐高温特性、介电性、生理惰性和低表面张力等性能, 被广泛应用于航空航天、军工技术、电子电气工业、纺织造纸、建筑业、化学工业、金属和油漆工业、医药医疗等领域. 甲基氯硅烷是制造有机硅材料的重要原料, 而二甲基二氯硅烷(M₂)则是其中需求量最大的一种^[1].

目前工业上普遍采用由罗乔(Rochow)和海德(Hyde)发明的“直接法”生产有机硅单体, 其主反应为^[2]



此过程的主要副反应是^[3]



主反应的产物是二甲基二氯硅烷(M₂). 副产物中除甲基三氯硅烷(M₁)外尚有少量三甲基一氯硅烷(M₃)、四甲基硅烷(M₄)、一甲基二氯硅烷(MH)和多种高沸物(R)等^[3]. 目前, 全世界每年应用直接法生产成百万吨的氯硅烷, 尤其是甲基氯硅烷, 然而有机硅单体产量和需求量仍然逐年增加.

直接法甲基氯硅烷合成属于复杂的气-固-固催化反应过程, 至今人们对该反应过程, 尤其是催化反应机理, 尚缺乏深入系统的了解. 加上国内外有机硅行业对甲基氯硅烷合成实行严格的技术保密, 直接影响了有机硅合成技术的发展, 致使合成反应器设计及生产操作仍处于依靠经验逐步完善和提高的阶段. 为了进一步提高甲基氯硅烷合成过程的技术水平, 有必要深入系统地研究合成反应过程的机理, 优化反应过程工艺条件. 对该反应产生影响的因素很多, 硅铜比、氯甲烷浓度、流化质量、氯甲烷含水量等都直接影响反应的活性和选择性^[1,3]. 大量文献表明该反应服从吸附机理^[4], CH₃Cl 吸附到一些离散的反应中心与硅粉发生反应^[5], 而反应压力直接影响氯甲烷在反应中心的吸附和产物的脱附情况. 20 世纪 60 年代曾有国外学者研究过压力对该反应的影响^[6], 但当时采用的是 Cu-Zn 催化体系, 活性较差. 自从 CuCl-Zn-Sn 体系被发现后^[7], 以其较高的活性

收稿日期: 2003-09-12 修回日期: 2003-10-31

作者简介: 罗务习(1978-), 男, 陕西省富平县人, 博士研究生, 化学工程专业; 王金福, 通讯联系人, E-mail: wangjf@fjtu.org; 北京第二化工厂提供了原料等方面的支持.

和硅利用率得到了广泛应用. 对于该体系尚缺乏必要的动力学数据. 因此, 考察系统压力对反应结果的影响, 对于甲基氯硅烷合成反应器设计和实际生产有着重要的指导意义.

2 实验

2.1 原料

硅粉纯度 98%, 平均粒度 220 μm . 氯甲烷纯度 98.5%, 含水量 $<800 \times 10^{-6}$, 北京第二化工厂提供. 氯化亚铜纯度 99%, 平均粒度 $<30 \mu\text{m}$, 北京第二化工厂提供. 助催化剂锌、锡等金属粉末, 纯度均大于 99.5%.

2.2 分析方法

本实验配套分析方法采用硅酯双柱合一法, 并采用在线分析方式. 气相色谱仪: SQ-206 型两台; 色谱柱: 硅柱、酯柱各一根; 载气: 高纯氢气; 进样方式: 在线气相六通阀进样(酯柱); 液相 5 μL 进样(硅柱); 检测器: 热导检测器.

2.3 实验流程

如图 1 所示, 实验装置主要包括氯甲烷预处理器、质量流量控制器(MFC)、搅拌床反应器、粗单体分凝器等. 该装置的主要部分是一个搅拌床反应器, 由不锈钢材料制成, 其主体部分内径 35 mm, 长度 240 mm. 反应器顶部设有两个气体出口, 一路通往分凝器, 另一路通往色谱仪用于在线分析. 在反应器周围安装有加热电炉, 同时在单体分凝器安装有制冷循环系统, 通过数字仪表控制相关位置的温度.

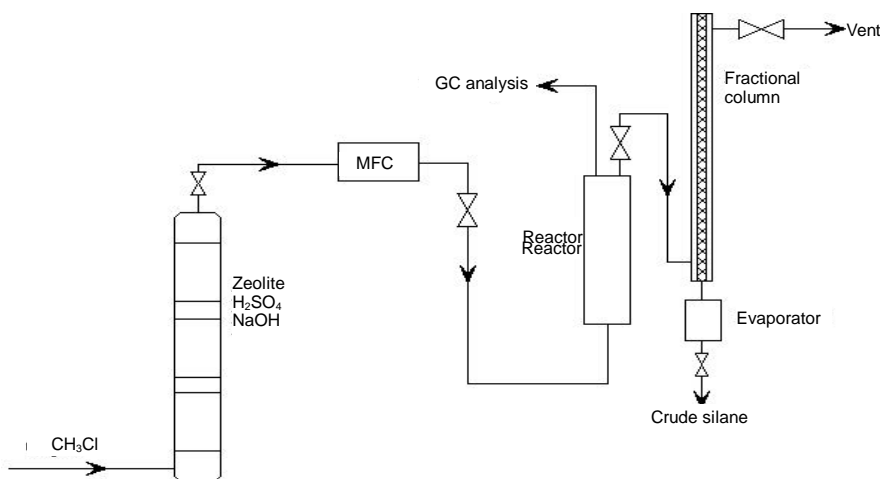


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

来自具有一定压力的储罐的氯甲烷, 经过滤和气化, 并依次通过 4-A 分子筛、浓硫酸和 NaOH 储罐以除去其中的杂质. 纯净的氯甲烷气体由质量流量计控制其质量流率, 然后经搅拌床反应器底部的气体分布器进入反应器, 与搅拌良好的触体(硅粉与催化剂的混合物)接触后发生合成反应. 生成的气态产物与未反应的氯甲烷气体一起经反应器顶部的过滤器引入分凝器, 将粗单体以液相分离出来. 分离后的气体基本是氯甲烷气体, 排出后收集处理. 在反应器顶部引出旁路进行反应后组分的色谱在线分析, 以便及时对反应器内的反应结果进行检测和分析. 反应选择性用 M_2 在总粗单体中所占质量分数计算, 由于反应中最主要的副产物是 M_1 , 通常也可用 M_1/M_2 表示.

3 结果与讨论

3.1 反应压力对反应速度的影响

如果氯甲烷的转化率不高,可以采用下式简单地表示反应速度:

$$r = Fx/W, \quad (3)$$

其中 F 为氯甲烷进料流率(g/h); x 为氯甲烷的转化率, W 为触体的质量(一般用剩余硅粉质量表示,

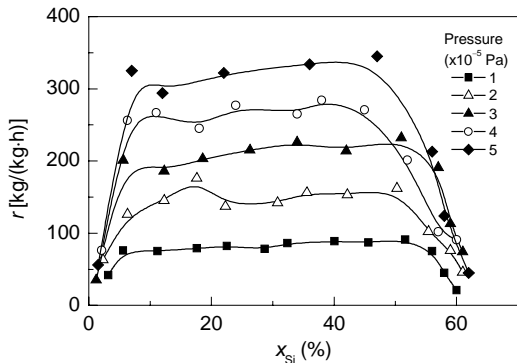


图2 压力对反应速度的影响
Fig.2 Effect of pressure on the reaction rate

kg), r 为反应速度[kg/(kg·h), CH₃Cl/Si]. 本实验中, 氯甲烷的转化率都控制得较低, 因此, 可以采用式(3)来简单地对比压力对反应速度的影响. 图2显示了反应压力对反应速度的影响, 反应条件为: 触体组分质量比 Si:CuCl:Zn:Sn=50:5:0.25:0.0025, 反应温度 $T=310^{\circ}\text{C}$, 表观气速 $U=0.0045$ m/s.

从图中可以看出, 反应压力对反应速度的影响非常明显. 随压力的升高, 反应速度基本呈线性增加. 另外, 压力对硅粉的转化率影响并不大, 表明压力的变化只是改变了气相组分, 对触体表面及活性中心影响不大.

3.2 反应压力对 M_2 选择性的影响

采用气相色谱对液相产品进行组成分析, 结果列于表1. 图3表示了压力对于 M_2 选择性的影响. 从图可以看出, 随着压力的增大, 反应选择性恶化的趋势非常明显, 尤其是压力超过 0.3 MPa 以后, 选择性急剧下降. 因此, 虽然增大压力有助于提高反应速度, 但是为了保证反应选择性, 反应压力不宜过高, 建议实际生产中在 0.3 MPa 以下操作.

表1 不同压力下液相产品的组成
Table 1 Components of liquid product under different pressures

P (MPa)	M_2 (% , ω)	M_1 (% , ω)	M_3 (% , ω)	MH (% , ω)	R (% , ω)	$S_{1/2}$
0.1	84.30	7.36	2.10	1.22	5.02	0.08731
0.2	83.74	8.21	2.14	0.98	4.93	0.09804
0.3	83.01	8.19	1.94	1.46	5.40	0.09866
0.4	80.04	11.03	2.49	1.27	5.17	0.13781
0.5	77.90	13.02	2.56	1.19	5.33	0.16714

从表中数据看, 压力增大主要导致 M_1 增加, 而其余组分含量变化不大. 因此, 可以将压力对选择性的影响按相对选择性 $S_{1/2}$, 即 M_1/M_2 , 来进行回归, 根据回归式预测 0.1~0.5 MPa 范围内任意压力下的选择性. 回归的结果如下:

$$S_{1/2} = 0.094(P/P^0)^{1.52} / [(P/P^0) + 0.094(P/P^0)^{1.52}]. \quad (4)$$

3.3 压力波动对反应结果的影响

在有机硅单体实际生产中, 操作参数往往难以控制, 很多操作处于半经验状态. 因此, 实际操作压力往往在一定范围内变化, 有必要实验考察其对于反应结果的影响. 本研究根据需要设计

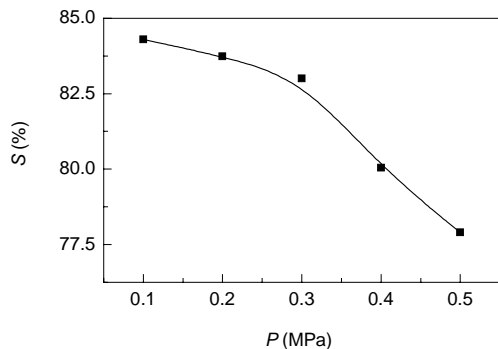


图 3 压力对反应选择性的影响

Fig.3 Effect of pressure on the reaction selectivity

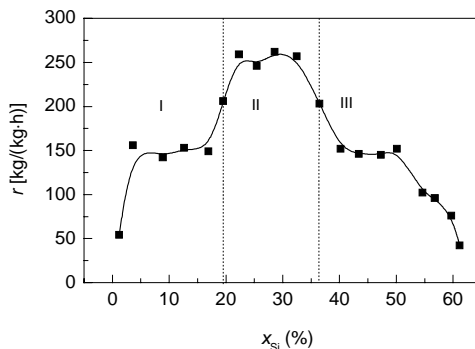


图 4 压力波动对于反应速度的影响

Fig.4 Effect of pressure fluctuation on the reaction activity

了如下实验 :将反应压力首先控制在 0.2 MPa (I), 反应一段时间以后 ,再将反应压力升高到 0.4 MPa (II), 考察压力升高对反应的影响. 随后再将压力恢复到 0.2 MPa (III). 图 4 显示了压力变化对反应活性的影响, 从图中可以看出, 压力升高到 0.4 MPa 后, 反应活性增加, 当压力再降至 0.2 MPa 时, 反应活性与压力变化前 0.2 MPa 压力下的反应活性基本一致. 表 2 给出了三个阶段的选择性数据(在线色谱测得), 可以看出, 压力变化前后, 相同压力下的选择性基本保持不变. 表明压力的改变仅仅改变了各组气相浓度, 而主副反应的气体压力服从不同的反应级数, 因改变压力而改变了反应结果, 但压力恢复后, 反应能够恢复到以前的水平. 从式(4)回归结果也可以看出, 副反应级数是主反应级数的 1.52 倍. 相对于温度, 压力对反应的影响缓和得多, 并没有影响到具有催化活性的固体“触体”. 因此, 实际生产中允许压力有短期的波动. 但总的来说, 长时间在较高压力下操作对反应结果是不利的.

表 2 压力变化对反应选择性的影响

Table 2 Effect of pressure fluctuation on the reaction selectivity (% , ω)

Region	M ₂	M ₁	M ₃	MH	R
I	83.30	8.36	1.97	1.13	5.24
II	80.19	11.21	2.07	1.06	5.47
III	83.01	8.39	2.26	1.16	5.18

4 结论

(1) 对于直接法合成二甲基二氯硅烷的反应, 反应压力直接影响反应速率, 反应速率随压力的升高而增大, 并且压力对于硅粉的利用率基本没有影响.

(2) 压力过高会导致反应选择性下降. 在 0.1~0.5 MPa 范围内, 压力与 M₁ 相对选择性的关系式为: $S_{1/2} = 0.094(P/P^0)^{1.52} / [(P/P^0) + 0.094(P/P^0)^{1.52}]$. 因此, 实际生产应当避免在较高的压力下操作, 建议不要超过 0.3 MPa.

(3) 压力对反应的影响是可逆的, 压力恢复后, 反应结果能够恢复到以前的水平. 这表明压力对反应的影响只是改变了气相浓度, 并没有影响触体的活性.

符号表：

S	二甲基二氯硅烷选择性 (%)	$S_{1/2}$	M_1 相对选择性, 即 M_1/M_2
r	反应速率 [kg/(kg·h)]	T	反应温度 (°C)
P	反应器内压力 (MPa)	P^0	标准大气压 (MPa)
U	操作气速 (m/s)	X_{Si}	硅粉转化率 (%)

参考文献：

- [1] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 9.
- [2] Noll W. 硅珩化学与工艺学 [M]. 中国科学院兰州化学物理研究所三室, 译, 北京: 科学出版社, 1978. 3.
- [3] 晨光化工研究院编写组. 有机硅单体及聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 12.
- [4] Voorhoeve R J H, Vlugter J C. Mechanism and Kinetics of the Metal-catalyzed Synthesis of Methylchlorosilanes — III. The Catalytically Active Form of the Copper Catalyst [J]. J. Catal., 1965, 4: 123–133.
- [5] Banholzer W F, Lewis N, Ward W. Active Site Formation in the Direct Process for Methylchlorosilanes [J]. J. Catal., 1986, 101(2): 405–415.
- [6] Voorhoeve R J H, Geertsema B J H, Vlugter J C. Mechanism and Kinetics of the Metal-catalyzed Synthesis of Methylchlorosilanes — II. The Kinetics of the Copper-catalyzed Reaction of Methyl Chloride and Silicon [J]. J. Catal., 1965, 4: 43–55.
- [7] Ward W J, Ritzer A, Carroll K M, et al. Catalysis of the Rochow Direct Process [J]. J. Catal., 1986, 100: 240–249.

Effect of Reaction Pressure on Synthesis of Methylchlorosilane

LUO Wu-xi, WANG Guang-run, WANG Jin-fu, JIN Yong

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effect of reaction pressure on reaction activity and selectivity of dimethyldichlorosilane (DDS) in direct synthesis process has been investigated experimentally. The experimental results show that the reaction rate of this catalytic reaction increases with the increase of reaction pressure, with an almost constant silicon conversion. However, the selectivity of DDS will decline when pressure rises. This is brought by that the main and secondary reactions obey different reaction orders with regard to pressure. So high pressure is inadvisable and a pressure of below 0.3 MPa is recommended for practical production. The relation between reaction selectivity and operation pressure is regressed to predict the selectivity under the pressure range from 0.1 to 0.5 MPa. Furthermore, it was found in experiments that the influence of pressure fluctuation on the reaction performance is reversible. This demonstrates that the variation of pressure only changes the species concentration of gaseous phase and does not affect the properties of the contacted mass. Thus the pressure fluctuation in short time is reversible.

Key words: methylchlorosilane; synthesis; reaction pressure; M_2 selectivity