(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108409780 B
(45)授权公告日 2020.06.16

(21)申请号 201810450308.4

(22)申请日 2018.05.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108409780 A

(43)申请公布日 2018.08.17

(73)专利权人 青岛科大隆腾科技发展有限公司
地址 266040 山东省青岛市市北区舞阳路7号
专利权人 中国化学赛鼎宁波工程有限公司

(72)发明人 王宇光 周艳霞 李全 冯小芹 谷新春 李建隆

(74)专利代理机构 北京隆源天恒知识产权代理事务所(普通合伙) 11473
代理人 胡天人

(51)Int.Cl.
C07F 7/21(2006.01)
B01J 19/32(2006.01)

(56)对比文件
CN 203663804 U,2014.06.25,
CN 203764252 U,2014.08.13,
FR 2723095 A1,1995.07.27,
GB 1476457 A,1977.06.16,
GB 2291876 A,1996.02.07,

审查员 秦茜

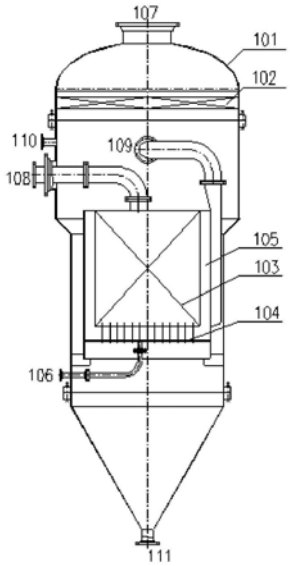
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法及装置

(57)摘要

本发明涉及一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法及装置,在裂解装置中部同轴设置类螺旋板换热器形式的双螺旋通道,双螺旋通道中的其中一个螺旋通道上下两端不密封,作为裂解通道,另一螺旋通道上下两端密封,形成换热介质通道,溶剂油在裂解通道及双螺旋通道组成的柱体与裂解装置间的环隙中分布,有机硅水解物与KOH溶液的混合物送入裂解通道中,换热通道的换热介质为裂解通道提供热量,有机硅水解物在裂解通道内与溶剂油混合,边反应边汽化,气泡上升带动裂解通道内的液体上升到裂解通道顶部,气液分离后,溶剂油、未反应的有机硅水解物与KOH溶液通过环隙下降到裂解装置底部,形成自然循环。本发明无搅拌装置,传热、传质效率高,不会产生局部过热现象,装置生产周期增长,碱耗量减少,提高了环体收率和D_4、DMC的质量,操作稳定、安全可靠。



CN 108409780 B

1.一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法,其特征在于:在裂解装置中部同轴设置类螺旋板换热器形式的双螺旋通道,双螺旋通道中的其中一个螺旋通道上下两端不密封,作为裂解通道,另一螺旋通道上下两端密封,形成换热介质通道,溶剂油在裂解通道及双螺旋通道组成的柱体与裂解装置间的环隙中分布,有机硅水解物与KOH溶液的混合物送入裂解通道中,换热通道的换热介质为裂解通道提供热量,有机硅水解物在裂解通道内与溶剂油混合,边反应边汽化,气泡上升带动裂解通道内的液体上升到裂解通道顶部,气液分离后,溶剂油、未反应的有机硅水解物与KOH溶液通过环隙下降到裂解装置底部,形成自然循环。

2.如权利要求1所述一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法,其特征在于:裂解装置底部设置液体分布器,通过液体分布器将有机硅水解物与KOH溶液的混合物送入对应的裂解通道中。

3.如权利要求1所述一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法,其特征在于:反应后,气液在裂解通道顶部分离,分离出的气体去除溶剂油后由裂解装置出气口排出。

4.如权利要求1所述一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法,其特征在于:裂解装置底部设置倒锥段及排放口,反应产生的裂解渣在倒锥段经重力沉降后,从排放口予以排放。

5.一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解装置,其特征在于:裂解装置包括进料口、出气口、换热介质入口、换热介质出口、溶剂油入口、排放口,进料口设置在裂解装置下部一侧,出气口设置在裂解装置顶部中心,换热介质入口、换热介质出口、溶剂油入口设置在裂解装置上部,排放口设置在裂解装置底部中心;裂解装置中部同轴设置类螺旋板换热器形式的双螺旋通道,双螺旋通道中的其中一个螺旋通道上下两端不密封,作为裂解通道,另一螺旋通道上下两端密封,形成换热介质通道,溶剂油在裂解通道及双螺旋通道组成的柱体与裂解装置间的环隙中分布,进料口上部设置液体分布器,液体分布器将有机硅水解物与KOH溶液的混合物送入裂解通道中。

6.如权利要求5所述的一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解装置,其特征在于:裂解装置包括顶部封头段、中部圆柱段及底部倒锥段,双螺旋通道在中部圆柱段设置,并与圆柱段同轴。

7.如权利要求6所述的一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解装置,其特征在于:中部圆柱段和顶部封头段之间设置除沫器。

8.如权利要求5所述的一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解装置,其特征在于:液体分布器由盘管组成,盘管上设置液体喷嘴,喷嘴垂直向上,或设置向上插入裂解通道的立管,对应裂解通道,实现液体均匀分布。

9.如权利要求5所述的一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解装置,其特征在于:倒锥段底部设置排放口。

10.一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物连续裂解系统,其特征在于:包括依次连接的水解物加热器、如权利要求5-9任一所述裂解装置、裂解塔、重排冷凝器、水洗釜、D3塔、水解物罐、产品塔、D4储罐,裂解塔塔釜侧线连接裂解装置,塔顶连接重排冷凝器,D3塔塔顶连接D3冷凝器,经泵连接水解物罐,D3塔连接产品塔,产品塔塔顶连接产品塔冷凝器,并连接成品D4储罐,产品塔侧线连接DMC储罐,产品塔塔釜经泵连接水解物罐。

11.一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物连续裂解的方法,其特征在于:步骤为:

经水解物加热器预热的有机硅水解物与KOH溶液按比例混合进入如权利要求5-9任一所述裂解装置,在热载体溶剂油的作用下进行催化裂解反应,环化重排后的气体直接进入裂解塔,塔釜中的线体重回裂解釜,塔顶环体经过重排冷凝器冷凝,送入净化系统中的水洗釜,经脱盐水净化洗涤后进入D3塔,塔顶蒸汽经D3冷凝器冷凝后按一定回流比采出,经泵送入水解物罐,塔釜液体输送至产品塔,塔顶蒸汽经产品塔冷凝器冷凝后按一定回流比采出,送入成品D4储罐,塔中侧线出料为DMC,送入DMC储罐,塔釜高环经输送泵加压后返回水解物罐;裂解装置内的裂解渣经排放口排放,送往界外深埋。

一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及化工生产技术领域，具体涉及一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法及装置。

背景技术

[0002] 在有机硅工业，85％以上的有机硅产品及制品是由有机硅中间体(如八甲基环四硅氧烷D_4，二甲基环硅氧烷混合物DMC)生产的，因此，二甲基二氯硅烷(简称二甲)水解物的裂解重排尤为重要。裂解过程就是二甲水解物在碱性催化剂条件下从外界吸热进行裂解重排反应，以制得含60％左右D_4、10％左右D_3和20％左右D_5的裂解物，称为二甲基环硅氧烷混合物(DMC)，后经进一步精馏可制得纯度大于99％(质量分数)的D_4产品。裂解反应过程中含三官能团或Si—H的硅氧烷成为硅醇钾盐，留于裂解釜的底部。

[0003] 在有机硅单体裂解生产中，一般采用干法裂解和溶剂油法裂解两种工艺，且两种工艺路线都已实现工业化生产。目前，国内裂解装置大都采用干法裂解工艺，即水解物汽化、裂解、蒸干及环体洗涤的半连续裂解工艺路线。工艺比较成熟，主要产品的D_4、DMC比例可根据市场情况进行适当调整，且DMC中以“D_4+D_5”为主。但是该工艺存在环体收率低，产品质量差，停车排渣周期短，碱耗量大，关键设备受热不均、放大困难等问题。

[0004] 碱在高温下不仅能使Si-O-Si键断裂，同时也使一定数量的Si-C键断裂，因而在直链聚硅氧烷的裂解过程中会生成交联结构的聚合物。为避免Si-C键的断裂，可将碱裂解反应在高沸点的惰性溶剂内进行。

[0005] 国外自80年代初就有溶剂法裂解二甲水解物制备环硅氧烷的专利报道。将溶剂油作为热载体加入到裂解釜内，使裂解反应传热均匀，消除了局部过热现象，控制了歧化反应的发生，提高了环体收率。

[0006] 溶剂法连续裂解工艺中的关键设备是裂解釜，目前比较常见的是外有夹套、内部带有加热盘管的搅拌式裂解釜。中国发明专利申请CN201210221210.4公开一种有机硅裂解反应釜搅拌叶结构，虽然最下端搅拌叶形状与弧形釜一致，缩短了搅拌叶和釜底的距离，提高了混合效果，然而搅拌装置的存在，设备密封性得不到保障，安全性不高。对于在负压条件下进行的裂解反应，容易吸入空气产生爆炸性氛围，安全生产存在隐患。

[0007] 中国实用新型专利201620965364.8公开一种有机硅裂解装置，裂解釜体内设置盘管换热器和双U型管加热器，虽然提高了加热面积和加热效率，但是盘管和U型管装置附近物料温度高，其他位置温度低，加热不均匀，会产生副反应，而且盘管和U型管弯折部分易沉积污垢。

[0008] 上述裂解釜由于夹套的存在，壳体所受外压增至1MPa(加热蒸汽的压力)，上述裂解釜壳体厚度必然加大，增加了材料消耗。在设计时还需要考虑接管、人孔和夹套相互避让、焊接强度与安全、焊缝适宜布置等因素，使裂解釜结构复杂，提高了造价；容易产生搅拌死角，在加热面上结垢，使传热效率下降，反应效率变低，裂解釜底部会积累大量的硅醇钾盐，需要经常停车清渣，容易发生爆炸，严重影响环硅氧烷的生产。

发明内容

[0009] 针对目前有机硅行业裂解重排釜的技术现状，存在的弊端和不足，本发明的第一个目的是提供一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法，以解决传统裂解釜在传质传热、充分混合、生产周期方面的不足，同时提高安全性。

[0010] 一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解方法，在裂解装置中部同轴设置类螺旋板换热器形式的双螺旋通道，双螺旋通道中的其中一个螺旋通道上下两端不密封，作为裂解通道，另一螺旋通道上下两端密封，形成换热介质通道，溶剂油在裂解通道及双螺旋通道组成的柱体与裂解装置间的环隙中分布，有机硅水解物与KOH溶液的混合物送入裂解通道中，换热通道的换热介质为裂解通道提供热量，有机硅水解物在裂解通道内与溶剂油混合，边反应边汽化，气泡上升带动裂解通道内的液体上升到裂解通道顶部，气液分离后，溶剂油、未反应的有机硅水解物与KOH溶液通过环隙下降到裂解装置底部，形成自然循环。

[0011] 与现有技术相比，双螺旋通道既能强化传热，及时为反应提供所需热量，又能促进传质，特点是传热速率快，反应物体系温度均衡，反应物反应充分，降低了副产物的生成。

[0012] 为了液体进入裂解通道更加均匀，优选的是，裂解装置底部设置液体分布器，通过液体分布器将有机硅水解物与KOH溶液的混合物送入裂解通道中。

[0013] 优选的是：反应后，气液在裂解通道顶部分离，分离出的气体去除溶剂油后由裂解装置出气口排出。

[0014] 优选的是：裂解装置底部设置倒锥段及排放口，反应产生的裂解渣在倒锥段经重力沉降后，从排放口予以排放。倒锥段顶部液体流动平缓，下部液体基本为静止状态，反应产生的裂解渣在圆锥段经重力沉降在椎体聚集，从排放口予以排放，可以实现长周期连续生产，且消除了安全隐患。

[0015] 本发明的第二个目的是提供一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物裂解装置，裂解装置包括进料口、出气口、换热介质入口、换热介质出口、溶剂油入口、排放口，进料口设置在裂解装置下部一侧，出气口设置在裂解装置顶部中心，换热介质入口、换热介质出口、溶剂油入口设置在裂解装置上部，排放口设置在裂解装置底部中心；裂解装置中部同轴设置类螺旋板换热器形式的双螺旋通道，双螺旋通道中的其中一个螺旋通道上下两端不密封，作为裂解通道，另一螺旋通道上下两端密封，形成换热介质通道，溶剂油在裂解通道及双螺旋通道组成的柱体与裂解装置间的环隙中分布，进料口上部设置液体分布器，液体分布器将有机硅水解物与KOH溶液的混合物送入裂解通道中。

[0016] 与现有技术相比，本发明结构简单、没有夹套装置、没有搅拌装置，由于类螺旋板结构具有自清洁作用，溶剂油在裂解通道及双螺旋通道组成的柱体与裂解装置间的环隙中循环流动，大大减小了结垢的问题，双螺旋通道既是换热通道，又是传质通道和反应区，传热速率快，反应物体系温度均衡，反应物传质充分，降低了副产物的生成，增加了环体的收率。

[0017] 双螺旋通道的间距可调，以保证换热效果和传质效果。裂解通道的间距根据装置产能和换热面积设计；换热通道的间距可根据换热介质的循环量设计，通过提升换热介质的流动速度，提高传热系数，强化传热效果。

[0018] 热驱环流式裂解釜体内部的环隙间距也可根据循环量进行设计。

[0019] 优选的是：裂解装置包括顶部封头段、中部圆柱段及底部倒锥段，双螺旋通道在中

部圆柱段设置，并与圆柱段同轴；优选的是，中部圆柱段和顶部封头段之间设置除沫器，以分离气体中夹带的溶剂油和未反应的水解物与KOH溶液。

[0020] 优选的是：液体分布器由盘管组成，盘管上设置液体喷嘴，喷嘴垂直向上，或设置向上插入裂解通道的立管，对应裂解通道，实现液体均匀分布。

[0021] 优选的是：下倒锥段底部设置排放口。

[0022] 本发明的第三个目的是提供一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物连续裂解系统，包括依次连接的水解物加热器、如权利要求5-8任一所述裂解装置、裂解塔、重排冷凝器、水洗釜、D_3塔、水解物罐、产品塔、D_4储罐，裂解塔塔釜侧线连接裂解装置，塔顶连接重排冷凝器，D_3塔塔顶连接D_3冷凝器，经泵连接水解物罐，D_3塔连接产品塔，产品塔塔顶连接产品塔冷凝器，并连接成品D_4储罐，产品塔侧线连接DMC储罐，产品塔塔釜经泵连接水解物罐，。

[0023] 与现有技术相比，本发明的裂解装置可在工作时排放裂解渣，不需要停车清渣，消除了安全隐患，保证了裂解反应的连续进行，提高了裂解效率。

[0024] 本发明的第四个目的是提供一种溶剂油热驱环流的有机硅水解物连续裂解的方法，步骤为：经水解物加热器预热的有机硅水解物与KOH溶液按比例混合进入如权利要求4-7任一所述裂解装置，在热载体溶剂油的作用下进行催化裂解反应，环化重排后的气体直接进入裂解塔，塔釜中的线体重回裂解釜，塔顶环体经过重排冷凝器冷凝，送入净化系统中的水洗釜，经脱盐水净化洗涤后进入D_3塔，塔顶蒸汽经D_3冷凝器冷凝后按一定回流比采出，经泵送入水解物罐，塔釜液体输送至产品塔，塔顶蒸汽经产品塔冷凝器冷凝后按一定回流比采出，送入成品D_4储罐，塔中侧线出料为DMC，送入DMC储罐，塔釜高环经输送泵加压后返回水解物罐；裂解装置内的裂解渣经排放口排放，送往界外深埋。

[0025] 本发明的优点：

[0026] (1)利用双螺旋通道传热距离短、温差小、换热系数高、换热面积大、体积比功率大、流动稳定性好的优点，在恒定温度条件下，水解物、溶剂油混合传质过程快速，传热均匀高效，反应充分，副产物少；裂解后的产物为气相，故通道内的流体边流动边沸腾，流体剧烈地湍动，使水解物和触媒之间充分接触和混合，有利于反应的进行。

[0027] (2)设备内以热驱方式实现液体的对流和大循环。一方面，在裂解通道内循环溶剂油的冲刷下，换热表面不易产生沉淀和污垢，有自清洗的效果，能保证连续稳定运行。另一方面，反应产物为气相，气泡上升带动溶剂油循环流动，强化传热、传质效果，有利于裂解反应的充分进行，提高产品环体收率。

[0028] (3)由于反应是在真空条件下进行，对密封性的要求特别高，如果密封性达不到，空气进入到裂解釜内，与硅氧烷蒸汽混合，会形成爆炸性氛围，产生危险。不安装搅拌器就可以避免由于安装搅拌器所带来的密封性不好的问题，安全性提高。

[0029] (4)基本达到连续生产的过程，裂解系统无需蒸干釜，在裂解装置就能够形成高浓度的裂解渣，无需停车，间歇排放。

[0030] (5)溶剂油循环采用虹吸式结构，具有传热速率高、操作稳定、抗结垢性能好等优点。环隙内沸腾可避免出现弹状流，操作较空管稳定，同时上升与下降流股分道，防止了蒸汽上升受阻。环形通道内液体的功率密度较大，还可以通过调整环隙宽度来获得最佳值，从而大大提高传热系数。

[0031] 本发明无搅拌装置，传热、传质效率高，不会产生局部过热现象，装置生产周期增

长，碱耗量减少，提高了环体收率和D_4、DMC的质量，操作稳定、安全可靠。

附图说明

[0032] 图1是本发明的热驱环流式裂解釜的结构示意图。

[0033] 其中：101裂解釜体，102除沫器，103螺旋板式换热器，104液体分布器，105环隙，106进料口，107出气口，108换热介质入口，109换热介质出口，110溶剂油入口，111排放口。

[0034] 图2是本发明的以热驱方式实现液体的对流和大循环模型示意图

[0035] 图3是本发明的结构示意图

[0036] 其中：1水解物，2水解物加热器，3热驱环流式裂解釜，4KOH溶液罐，5裂解塔，6重排冷凝器，7重排回流罐，8水洗釜，9环体储槽，10D_3塔，11D_3冷凝器，12D_3塔再沸器，13D_3回流罐，14产品塔，15产品塔冷凝器，16产品塔再沸器，17DMC储罐，18产品回流罐

具体实施方式

[0037] 实施例1

[0038] 3万吨/年二甲水解物热驱环流式裂解釜

[0039] 本发明的热驱环流式裂解釜用作3万吨/年二甲水解物裂解时，1吨水解物需要0.4吨蒸汽，水解物：50％KOH溶液(体积)＝1:0.01，产品纯度：D_4≥99.5％，DMC(D_4+D_5)≥86.5％，经热量核算需换热面积80m^2，螺旋板式换热器的尺寸φ1400×1200mm，其结构见图1，图2。

[0040] 二甲水解物经预热后与KOH溶液的混合物由下部进料口106进入裂解釜，通过液体分布器104上喷嘴进入对应裂解通道122中与溶剂油混合，并从换热通道121中吸收热量，边反应边汽化，气泡上升带动裂解通道内的液体上升到裂解通道122顶部，气液分离后，溶剂油、未反应的有机硅水解物与KOH溶液通过环隙下降到裂解装置底部，形成自然循环。环化重排后的气体通过除沫器102进一步去除溶剂油后由裂解釜上部的气相出口排出。

[0041] 本发明的工作过程为：

[0042] 经水解物加热器2预热的水解物与KOH溶液按比例混合进入热驱环流式裂解釜3，在热载体溶剂油的作用下进行催化裂解反应，环化重排后的气体直接进入裂解塔5，塔釜中的线体重回热驱环流式裂解釜，塔顶环体经过重排冷凝器6冷凝，送入净化系统中的水洗釜8，经脱盐水净化洗涤后进入D_3塔10，塔顶蒸汽经D_3冷凝器11冷凝后按一定回流比采出，经泵送入水解物罐1，塔釜液体输送至产品塔14，塔顶蒸汽经产品塔冷凝器15冷凝后按一定回流比采出，送入成品D_4储罐，塔中侧线出料为DMC，送入DMC储罐，塔釜高环经输送泵加压后返回水解物罐1。热驱环流式裂解釜内的裂解渣经排放口排放，送往界外深埋。

[0043] 实施例2

[0044] 5.5万吨/年二甲水解物热驱环流式裂解釜

[0045] 本发明的热驱环流式裂解釜用作5.5万吨/年二甲水解物裂解时，1吨水解物需要0.392吨蒸汽，水解物：50％KOH溶液(体积)＝1:0.009，产品纯度：D_4≥99.5％，DMC(D_4+D_5)≥86.7％，经热量核算需换热面积150m^2，螺旋板式换热器的尺寸φ2000×1200mm，其结构见图1，图2。

[0046] 二甲水解物经预热后与KOH溶液的混合物由下部进料口106进入裂解釜，通过液体分布器104上喷嘴进入对应裂解通道122中与溶剂油混合，并从换热通道121中吸收热量，边反应边汽化，气泡上升带动裂解通道内的液体上升到裂解通道122顶部，气液分离后，溶剂油、未反应的有机硅水解物与KOH溶液通过环隙下降到裂解装置底部，形成自然循环。环化重排后的气体通过除沫器102进一步去除溶剂油后由裂解釜上部的气相出口排出。

[0047] 本发明的工作过程为：

[0048] 经水解物加热器2预热的水解物与KOH溶液按比例混合进入热驱环流式裂解釜3，在热载体溶剂油的作用下进行催化裂解反应，环化重排后的气体直接进入裂解塔5，塔釜中的线体重回热驱环流式裂解釜，塔顶环体经过重排冷凝器6冷凝，送入净化系统中的水洗釜8，经脱盐水净化洗涤后进入D_3塔10，塔顶蒸汽经D_3冷凝器11冷凝后按一定回流比采出，经泵送入水解物罐1，塔釜液体输送至产品塔14，塔顶蒸汽经产品塔冷凝器15冷凝后按一定回流比采出，送入成品D_4储罐，塔中侧线出料为DMC，送入DMC储罐，塔釜高环经输送泵加压后返回水解物罐1。热驱环流式裂解釜内的裂解渣经排放口排放，送往界外深埋。

[0049] 对比例3

[0050] 3万吨/年二甲水解物搅拌式裂解釜

[0051] 常见的外有夹套、内部带有加热盘管的搅拌式裂解釜用作3万吨/年二甲水解物裂解时，1吨水解物需要0.42吨蒸汽，水解物:50％KOH溶液(体积)＝1:0.011，产品纯度:D_4≥99％，DMC(D_4+D_5)≥85％。

[0052] 通过对比例和实施例1-2的对比发现，热驱环流式裂解釜传热效率高，降低了碱耗量，提高了环体收率和D_4、DMC的质量。

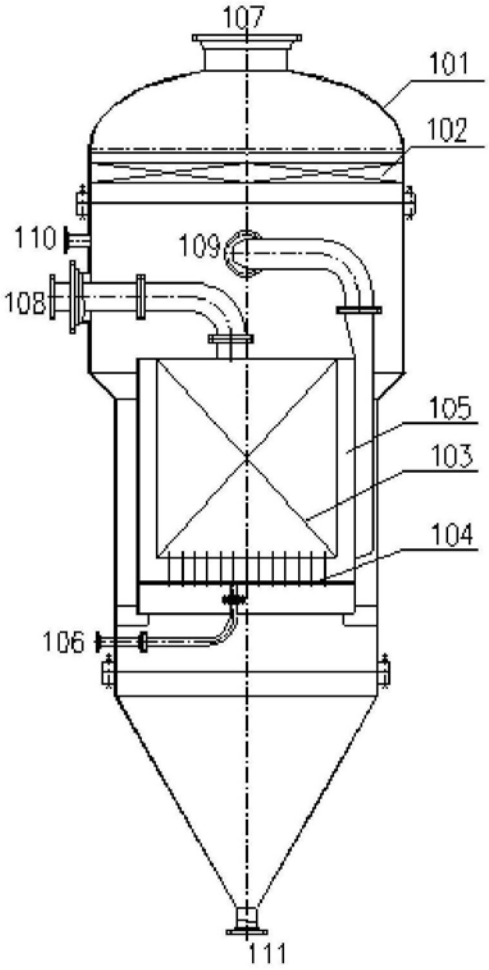


图1

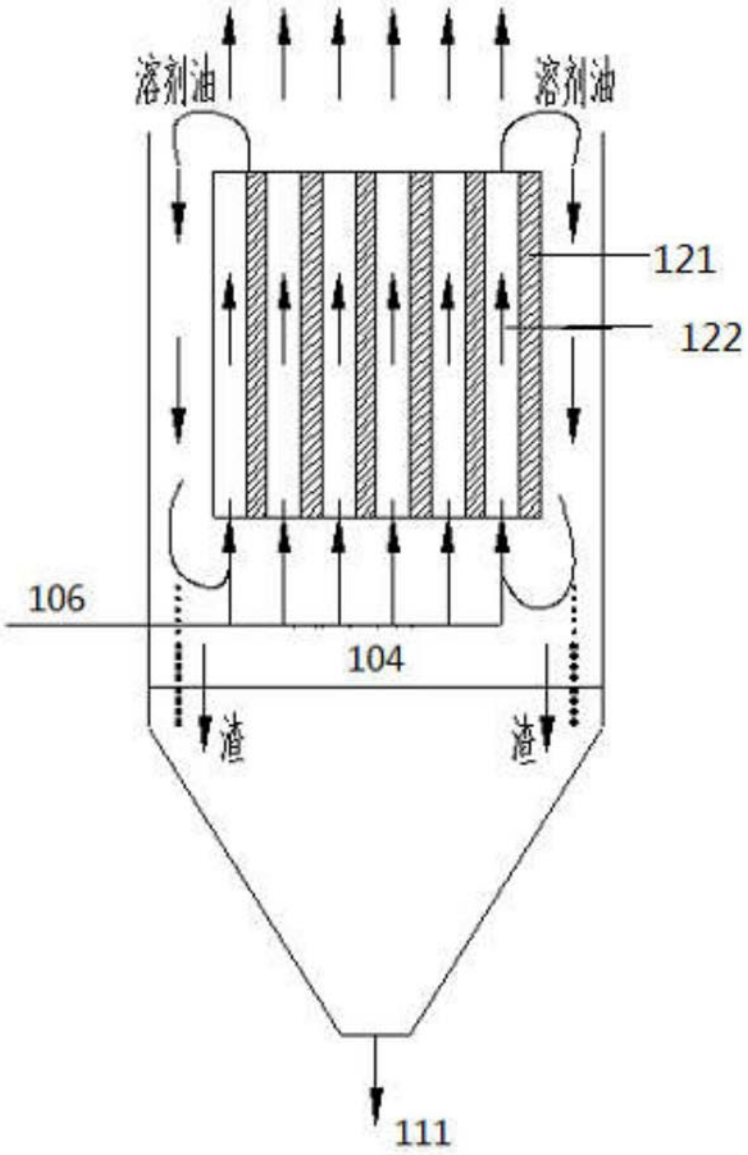


图2

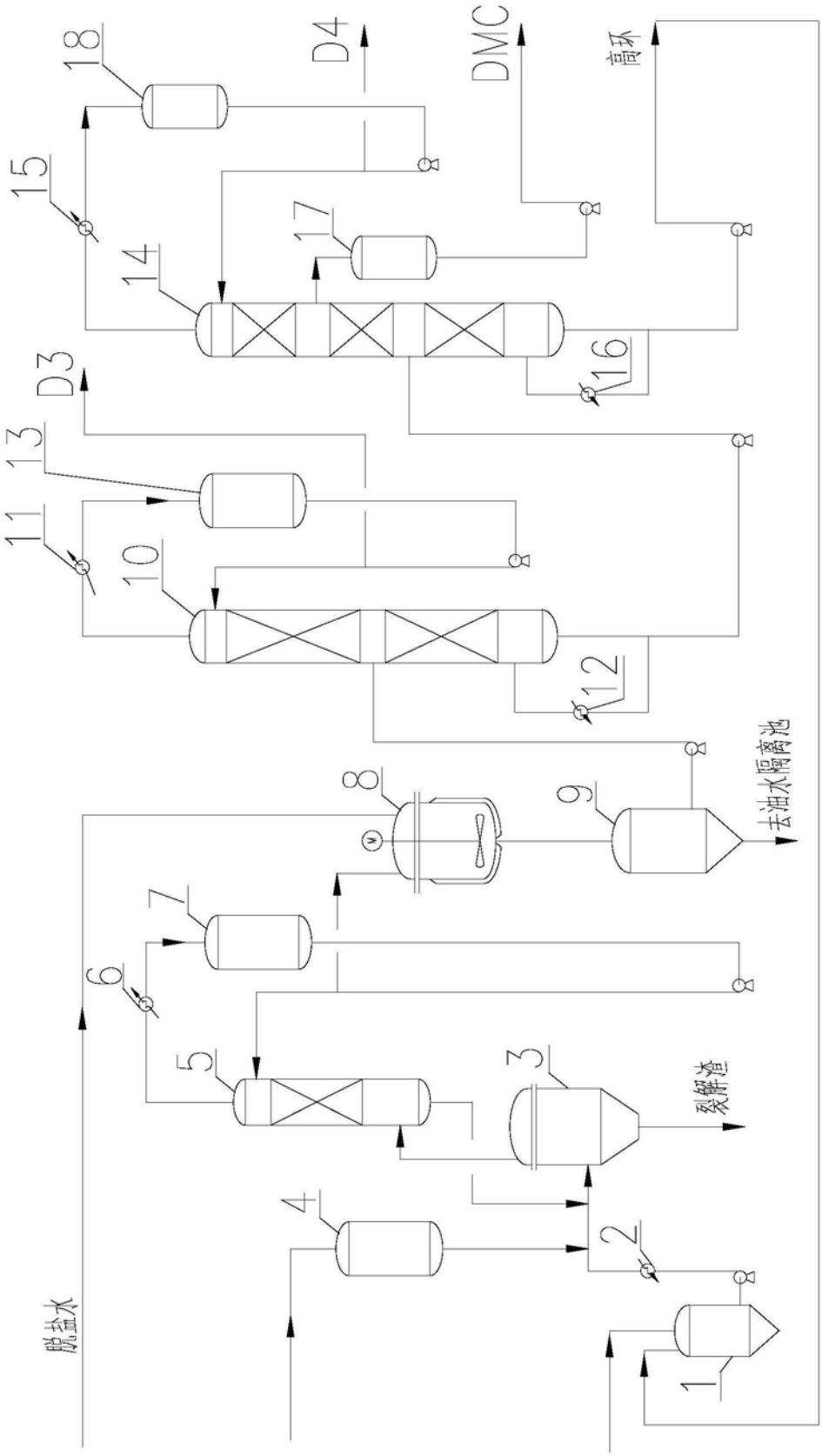


图3