



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118459494 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 09

(21) 申请号 202410375041.2

B01D 3/00 (2006.01)

(22) 申请日 2024.03.29

C08G 77/06 (2006.01)

(71) 申请人 浙江佳汇新材料有限公司

地址 324000 浙江省衢州市绿色产业集聚区念化路52号

申请人 衢州职业技术学院

(72) 发明人 祝云飞 张勇 徐琼皓 周尚靖

吕延文 陆银稷 金懿 余建刚

(74) 专利代理机构 日照朝一专利代理事务所

(普通合伙) 37350

专利代理师 郭昊天

(51) Int. Cl.

C07F 7/08 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

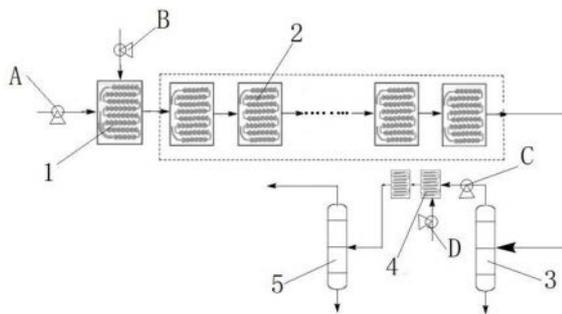
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机硅单体水解工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种有机硅单体水解工艺,属于有机高分子化合物制备技术领域,本发明通过将有机硅与水送入混合模块混合,所述水和有机硅的摩尔比为1:1.5-30,混合后物料的总流量范围为20-800kg/h;将混合模块中的物料通过反应模块进行水解反应,所述反应模块至少有两个微通道反应器;将反应模块中的物料送入连续分层塔中进行分层;将连续分层塔中的上层的物料和浓度为2-10%的氢氧化钠水溶液的流量比以2-8:1的比例送入微通道碱洗模块,将微通道碱洗模块中经过碱洗的物料送入连续分离塔,并将其有机硅粗品从连续分离塔上层溢流进入精馏工序。使其可适用于多种有机硅的水解,且较于现有技术中的水解工艺在同等产能以及转化率下可大幅降低设备的占地面积。



1. 一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,包括如下步骤:

物料混合:将有机硅与水送入混合模块混合,所述水和有机硅的摩尔比为1:1.5-30,混合后物料的总流量范围为20-800kg/h,所述混合模块为微通道反应器;

有机硅水解:将混合模块中的物料通过反应模块进行水解反应,所述反应模块为微通道反应器,所述微通道反应器为心型微结构模块,材质为碳化硅或哈氏合金的微通道反应器,所述微通道反应器的数量至少为两个;

分层:将反应模块中的物料送入连续分层塔中,对反应模块中的物料进行分层;

碱洗:将连续分层塔中的上层的有机层和浓度为2-10%的氢氧化钠水溶液送入微通道碱洗模块,由微通道反应器组成,所述氢氧化钠水溶液和上层的有机层的流量比为1:2-8;

分离:将微通道碱洗模块中经过碱洗的物料送入连续分离塔,并将其有机硅粗品从连续分离塔上层溢流进入精馏工序。

2. 根据权利要求1所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述有机硅为含卤、含甲氧基、苯基、乙氧基之一的能产生水解反应的有机硅单体。

3. 根据权利要求2所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述有机硅分子结构中包含直链烷基和氯基。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述反应模块中微通道反应器的数量为2-20个。

5. 根据权利要求1所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述物料在反应模块中的停留时间至少4s。

6. 根据权利要求5所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述物料在反应模块中的停留时间为8-20s。

7. 根据权利要求1所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述混合模块为一个微通道反应器,所述微通道碱洗模块中微通道反应器的数量为反应模块的微通道反应器的二分之一到三分之一。

8. 根据权利要求1所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述反应模块的反应温度范围:5-120℃,反应压力范围:0.1Mpa-1.5Mpa。

9. 根据权利要求8所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述有机硅单体的流量范围为:0.15-550kg/h。

10. 根据权利要求1所述的一种有机硅单体水解工艺,其特征在于,所述氢氧化钠溶液为3-7%氢氧化钠水溶液。

一种有机硅单体水解工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及有机高分子化合物的制备领域,具体为一种有机硅单体水解工艺。

背景技术

[0002] 有机硅单体水解是指有机硅化合物在水中发生水解反应的过程,其在化工生产中有着广泛的应用,现有技术中常常采用塔式连续反应工艺或釜式工艺来进行有机硅的水解,其产品通常用于制备特定的硅基产物,比如聚硅氧烷、硅油等产品,其产品在在涂料、密封胶、粘合剂、润滑剂、硅橡胶等领域中有广泛应用,发明人在实现本申请实施例的过程中发现现有技术中塔式连续反应工艺或釜式,存在占地面积大、产量低、生产效率低的问题。

[0003] 下面以三甲基氯硅烷水解,年产能2000吨所需设备为例,分析现有技术中有机硅水解工艺;

塔式连续反应工艺,除常规储罐外,需要夹套反应塔,反应塔内径在20-35cm,加上夹套尺寸,整个反应塔外径尺寸在45-60cm左右,塔高10-25m。需要的换热介质以及换热能耗都较高,因此除了反应塔,其他附件设施的占地也较大。

[0004] 至于釜式,无论是间歇釜式,还是串联连续釜式,其对于反应釜的体积需求是固定的,以2000吨产能为例,假设产物密度为1,加上水原料水假定为产物的1.5倍量,反应釜反应物料年通量为5000吨左右。以年生产300天,每天通量在25吨。反应釜体积利用控制在70%,一个反应釜完成产能的话,反应釜体积需要36立方(24000L),由于本专利所述反应的放热特性,从安全生产角度考虑,工业化生产,单个反应釜应该控制在5000L左右,即使不考虑其他附属设备,那也需要至少5个反应釜才能达到2000吨产能需求。

[0005] 由此可知,虽然现有技术中的有机硅水解工艺较为成熟且其转化率皆可达到99%以上,但是现有技术中无论采用那种方式皆会存在占地面积过大、能耗高、生产效率低的问题。

发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的不足,提高其有机硅单体水解的产量的同时降低其设备的占地面积,本发明通过下述技术方案来实现;

一种有机硅单体水解工艺,包括如下步骤:

物料混合:将有机硅与水送入混合模块混合,所述水和有机硅的摩尔比为1:1.5-30,混合后物料的总流量范围为20-800kg/h,所述混合模块为微通道反应器;

有机硅水解:将混合模块中的物料通过反应模块进行水解反应,所述反应模块为微通道反应器,所述微通道反应器为心型微结构模块,材质为碳化硅或哈氏合金的微通道反应器,所述微通道反应器的数量至少为两个;

分层:将反应模块中的物料送入连续分层塔中,对反应模块中的物料进行分层;

碱洗:将连续分层塔中的上层的有机层和浓度为2-10%的氢氧化钠水溶液送入微通道碱洗模块,由微通道反应器组成,所述氢氧化钠水溶液和上层的有机层的流量比为1:

2-8;

分离:将微通道碱洗模块中经过碱洗的物料送入连续分离塔,并将其有机硅粗品从连续分离塔上层溢流进入精馏工序。

[0007] 进一步的,所述有机硅为含卤、含甲氧基、苯基、乙氧基之一的能产生水解反应的有机硅单体,在发明人研究之始是为了探讨三甲基氯硅烷水解的产业化,待三甲基氯硅烷的工艺研究获得成功,发明人又以与其性质相近的直链氯硅烷,以及使用甲氧基、苯基、乙氧基之一的基团替代其直链氯硅烷中的卤族元素的有机硅进行实验亦获得了成功。

[0008] 进一步的,所述有机硅分子结构中包含直链烷基和氯基,即直链氯硅烷类的有机硅化合物,其分子结构中包含直链烷基和氯基,以及硅原子。这类化合物通常具有通式 R_nSiCl_{4-n} ,其中R代表烷基基团,n为1至3,其中,直链烷基是指碳原子排列成直链的碳氢基团。在有机化合物中,直链烷基由碳原子的直线排列形成,每个碳原子上连接着足够数量的氢原子,使得碳原子间的键形成直线结构。直链烷基的命名通常以“烷”为后缀,例如甲基(CH₃)、乙基(C₂H₅)、丙基(C₃H₇)等。

[0009] 进一步的,所述有机硅分子结构为直链氯硅烷的氯基被甲氧基、苯基、乙氧基之一的基团替代的有机硅,其替代直链氯硅烷的氯基的基团越大其反应温度越高。

[0010] 进一步的,所述反应时物料的总流量范围为20-800kg/h,水和有机硅的摩尔比为1:1.5~30,此为发明人在进行多次试验后得出的一个有效范围,本领域技术人员可根据产量需要以及有机硅本身的性质在上述范围中自行调节。

[0011] 进一步的,所述微通道反应器为心型微结构模块,材质为碳化硅或哈氏合金的微通道反应器,发明人在研究如何降低水解设备的占地面积时,首先对其占地面积最大的反应模块进行改进,但通过多次实验分析确认采用微通道反应器代替原有的反应模块进行实验,但是发现采用微通道反应器进行有机硅水解反应会导致反应传质效果不佳而导致出现反应速率降低、不完全反应、容易导致副反应和副产物生成增加、难以控制反应条件等问题,虽然通过多次参数的条件上述情况有所改善,但其效果仍旧无法使其通过微通道反应器进行产业化,但是经发明人进一步研究发现若将其碱洗模块替换成微通道反应器,并对其工艺参数进行调整,并将其碱洗模块的微通道反应器采用心型微结构模块的情况下,与本申请的其他参数以及工艺步骤相互配合才可达到本申请的技术效果,使其完全可以达到产业化的需求。

[0012] 进一步的,所述反应模块中微通道反应器的数量为2-20个。

[0013] 作为优选,其中所述直链氯硅烷类的有机硅化合物在反应模块中微通道反应器的数量为2-15个。

[0014] 作为优选,其中所述所述有机硅分子结构为直链氯硅烷的氯基被甲氧基、乙氧基之一的基团替代的有机硅,其在反应模块中微通道反应器的数量为5-20个。

[0015] 作为优选,其中所述所述有机硅分子结构为直链氯硅烷的氯基被苯基替代的有机硅,其在反应模块中微通道反应器的数量为10-15个。

[0016] 作为优选,一个所述微通道反应器的持液量为100ml。

[0017] 进一步的,所述物料在反应模块中的停留时间至少4s。

[0018] 作为优选,其中所述直链氯硅烷类的有机硅化合物在反应模块中的停留时间为5-12s。

[0019] 作为优选,其中所述所述有机硅分子结构为直链氯硅烷的氯基被甲氧基、乙氧基之一的基团替代的有机硅,其在反应模块中的停留时间为8-20s。

[0020] 作为优选,其中所述所述有机硅分子结构为直链氯硅烷的氯基被苯基替代的有机硅,其在反应模块中的停留时间为15-30s。

[0021] 进一步的,所述物料在反应模块中的停留时间为6-20s。

[0022] 进一步的,所述微通道碱洗模块,由微通道反应器组成,其微通道碱洗模块的微通道反应器与反应模块的微通道反应器的规格一致。

[0023] 作为优选:所述微通道反应器的数量为反应模块的微通道反应器的二分之一到三分之一。

[0024] 进一步的,所述反应模块的反应温度范围:5-120℃,反应压力范围:0.1Mpa-1.5Mpa。

[0025] 作为优选,其中所述直链氯硅烷类的有机硅化合物在反应模块中的反应温度范围为10-30℃。

[0026] 作为优选,其中所述所述有机硅分子结构为直链氯硅烷的氯基被甲氧基、乙氧基之一的基团替代的有机硅,其在反应模块中反应温度范围为5-40℃。

[0027] 作为优选,其中所述所述有机硅分子结构为直链氯硅烷的氯基被苯基替代的有机硅,其在反应模块中的反应温度范围为60-120℃。

[0028] 进一步的,所述反应模块的反应温度范围为25-85℃。

[0029] 进一步的,所述有机硅单体的流量范围为:0.15-550kg/h。

[0030] 进一步的,所述氢氧化钠溶液为3-7%氢氧化钠水溶液。

有益效果

[0031] 以三甲基氯硅烷水解为例,我们选择10个反应模块,碱洗3个模块,总通量范围可以达到300-600kg/h,其中55%左右的产物,既产物通量可以达到165-330kg/h,每天的产能在4-7.92吨/天,按照每年正常生产300天算,年产能可在1200-2376吨/年。以常规的高通量微通道反应器模块尺寸在(15*30~30*50cm)反应器加夹套附件设施,占地不会超过10平方。

[0032] 由此可知:

本申请通过使用微通道反应器的小尺寸和高表面积与体积比使得反应物质与反应条件更加均匀,从而提高了反应速率。相对于传统的塔式釜式反应器,可更为容易的精确控制反应条件,包括温度、压力、反应物料流速等。这种精准可控性可以提高反应的选择性和产率,使其可以实现更快的反应速度,节约了反应时间。

[0033] 本申请通过微通道反应器的模块化设计使得系统更容易扩展和集成,可以与其他处理单元(如分离单元)组合使用,其微通道反应器可以实现连续流反应,相对于批量反应,这种连续流的方式可以实现更高的反应效率和产品纯度。连续流反应可以有效地控制反应物的进料速率、温度和压力等参数,从而实现更高的工艺效率和整体生产性能。

[0034] 且因微通道反应器通常采用微观级别的尺寸,这意味着在反应器内部的热量和质量传递更加均匀和有效,即可使用更少的能量来维持反应温度,这样可以减少局部过热的可能性,节约了能源消耗,降低了爆炸或意外事故的风险,此外,微通道反应器通常可以更好地控制反应物的混合和分离,减少了不稳定或不安全的操作,并产生更少的废液和副产物。这有助于减少废物处理的负担,降低了生产成本。

[0035] 通过本申请工艺可以在其转化率达到现有技术水准的前提下可大幅降低设备的占地面积,使其在同级别产能的主反应设备占地和尺寸来说,我们的方法所用设备的占地面积仅有其它传统工艺的1/10左右。

附图说明

[0036] 图1为本申请的工艺流程图;

图中:1、混合模块,2、反应模块,3、连续分层塔,4、微通道碱洗模块,5、连续分离塔,A、泵一,B、泵二,C、泵三,D、泵四。

[0037] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

具体实施方式

[0038] 实施例1、以三甲基氯硅烷为例;

物料混合:将水与有机硅(三甲基氯硅烷)通过泵一A和泵二B分别送入混合模块1混合其中泵一A(水)质量流量为97.2kg/h,泵二B(三甲基氯硅烷)质量流量为388.8kg/h,所述混合模块1为微通道反应器;

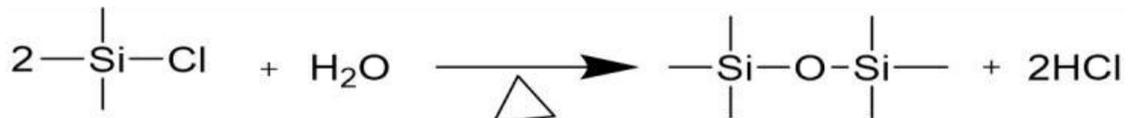
有机硅水解:将混合模块1中的物料通过反应模块2进行水解反应,所述反应模块2为微通道反应器,所述微通道反应器的材质为材质碳化硅并选用心型微结构模块,所述微通道反应器的数量为7个,所述反应模块2的持液量为700ml,设置微通道反应器温度15℃,使其微通道反应器可将混合后的物料,通过微通道反应器进行反应,所述混合后的物料在反应模块2中的停留时间为5.14S,至此物料出口温度约为16℃左右;

分层:将反应模块2中的物料送入连续分层塔3中,对反应模块2中的物料进行分层;

碱洗:将连续分层塔3中的上层的有机层通过泵三C进入微通道碱洗模块4,其流量为297kg/h,并通过泵四D将5%氢氧化钠溶液送入微通道碱洗模块4,其流量为100kg/h,所述微通道碱洗模块4为2片碳化硅模块,物料停留时间1.4S,

分离:将微通道碱洗模块4中经过碱洗的物料送入连续分离塔5,并将其有机硅粗品从连续分离塔5上层溢流进入精馏,其有机硅转化率为99.8%。

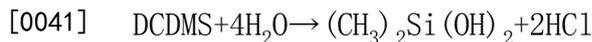
[0039] 其反应方程式如下:



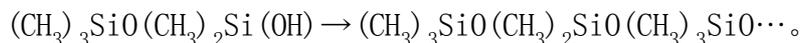
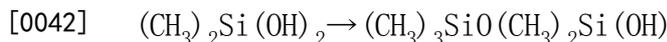
[0040] 实施例2、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换为二氯二甲基硅烷(DCDMS),其反应参数如下:反应温度:20-50℃,微通道模块数:5-20,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间:5-15s;

其反应方程式如下:

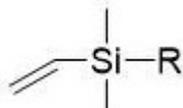
水解反应:将DCDMS与水反应,生成二甲基二羟基硅烷(DMDMS)和氯化氢(HCl)。



缩聚反应:通过缩聚反应,将二甲基二羟基硅烷聚合成甲基硅氧烷链,生成甲基硅油。

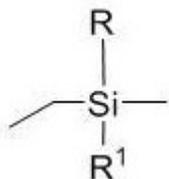


[0043] 实施例3、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换为乙烯二甲基有机硅单体,其结构式为:



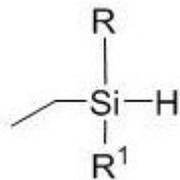
[0044] 其中R, R1=C1,其反应参数如下:反应温度:20-60℃,微通道模块数:5-20,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间:4-15s。

[0045] 实施例4、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换为甲基乙基有机硅单体,结构式为:



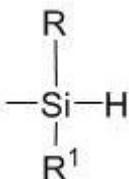
[0046] 其中R, R1=C1,其反应参数如下:反应温度:10-40℃,微通道模块数:5-20,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间:8-20s。

[0047] 实施例5、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换为含氢乙基有机硅单体,结构式为:



[0048] 其中R, R1=C1,其反应参数如下:反应温度:10-40℃,微通道模块数:5-20,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间:8-20s。

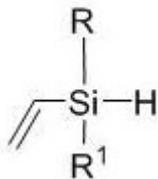
[0049] 实施例6、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换为含氢甲基有机硅单体,结构式为:



[0050] 其中R, R1=C1,其反应参数如下:反应温度:10-40℃,微通道模块数:5-20,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间:8-20s。

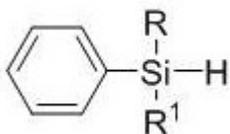
[0051] 实施例7、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换

为含氢乙烯基有机硅单体,结构式为:



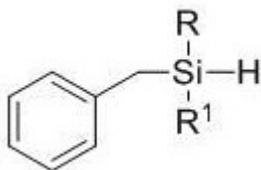
[0052] 其中R,R1=C1,其反应参数如下:反应温度:10-40℃,微通道模块数:5-20,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间:8-20s。

[0053] 实施例8、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换为含氢苯基有机硅单体,结构式为:



[0054] 其中R,R1=C1,其反应参数如下:反应温度:60-120℃,微通道模块数:10-15,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间(s):15-30。

[0055] 实施例9、本实施例是以实施例1中的方案为基础,将实施例1中的有机硅单体替换为含氢苯甲基有机硅单体,结构式为:



[0056] 其中R,R1=C1,其反应参数如下:反应温度:60-120℃,微通道模块数:10-15,单体流量范围:0.15-550kg/h,停留时间:15-30s。

[0057] 经实验上述实施例中的的转化率皆可达到99%以上。

[0058] 其具体收益以三甲基氯硅烷水解为例,我们选择10个反应模块,碱洗2个模块,水洗2个模块,总通量范围可以达到300-600kg/h,其中55%左右的产物,既产物通量可以达到165-330kg/h,每天的产能在4-7.92吨/天,按照每年正常生产300天算,年产能在1200-2376吨/年。以常规的高通量微通道反应器模块尺寸在(15*30~30*50cm)反应器加夹套附件设施,占地不会超过10平方,由此可知通过本申请工艺可以在提高其有机硅单体水解的产量的同时降低其设备的占地面积,使其在同级别产能的主反应设备占地和尺寸来说,我们的方法可能只有其它传统工艺的1/10以下,即同样的生产空间采用本申请的产能可比现有技术的产能高出10倍左右。

[0059] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

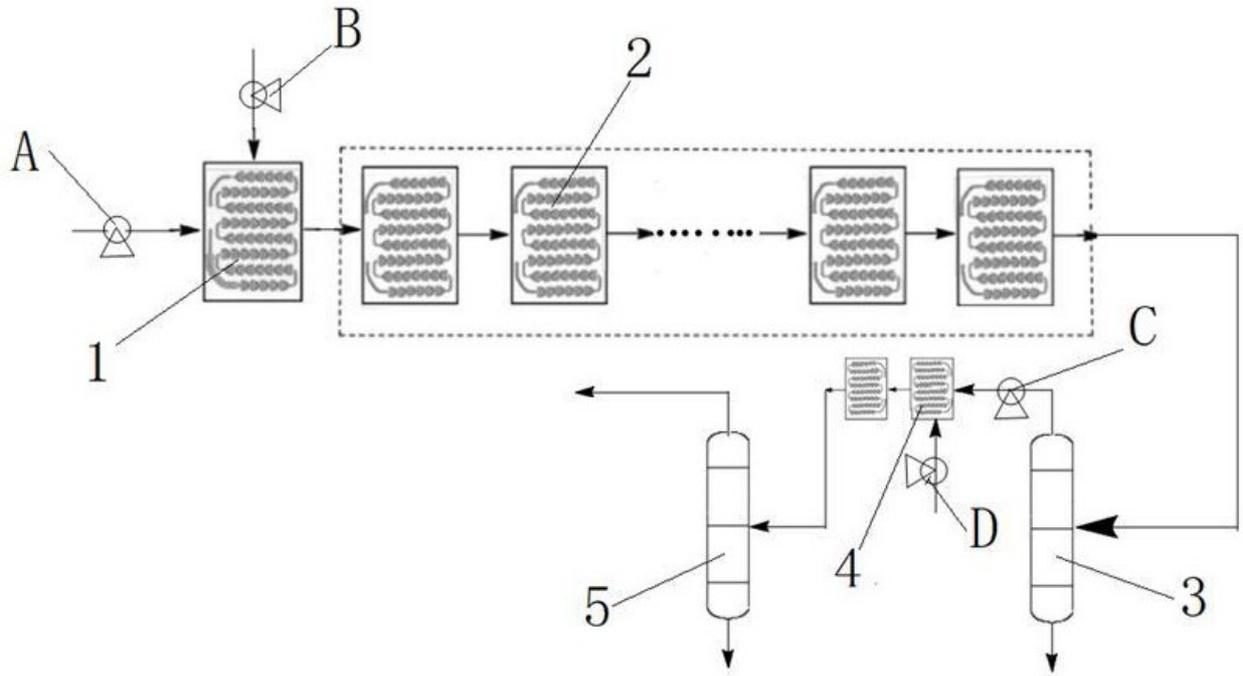


图 1