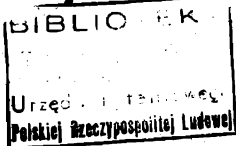


COT 7/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

120, 26/03

~~120, 26/03~~

Nr 44883

Kl. ~~30, 38~~

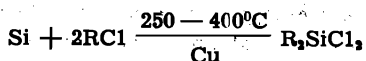
Instytut Tworzyw Sztucznych *)

Warszawa, Polska

Sposób prowadzenia syntezy bezpośredniej alkilochlorosilanów

Patent trwa od dnia 8. kwietnia 1959 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia syntezy alkilochlorosilanów z krzemem i chlorku alkilu wobec miedzi jako katalizatora, który można zilustrować równaniem:



gdzie R oznacza rodnik alkilowy, np. CH_3 — lub C_2H_5 .

Jak wiadomo obok najcenniejszego produktu dwualkilodwuchlorosilanu — R_2SiCl_2 , z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się także alkilotrójchlorosilan — RSiCl_3 , trójkilochlorosilan R_3SiCl , alkilodwuchlorosilan — RSiHCl_2 , czteroalkilosilan — R_4Si , chlorosilany — SiHCl_3 i SiCl_4 oraz ślad pewnych węglowodorów alifatycznych. Na ogół dąży się do uzyskania wysokiej wydajności dwualkilodwuchlorosilanu —

R_2SiCl_2 , stosując aktywne masy kontaktowe, prowadząc proces w możliwie najniższej temperaturze i w warunkach umożliwiających dobrą wymianę cieplną, usuwając zużytą masę kontaktową albo przerywając proces w odpowiednim czasie itp. Znane są rozmaite sposoby przygotowywania mas kontaktowych, złożonych z krzemem, miedzi lub jej związków, niekiedy z dodatkiem różnych promotorów np. cynku, glinu, kobaltu i innych.

Stosuje się też aktywowanie ich chlorowodem, chlorem, wodorem i innymi gazami.

Znane są różne sposoby intensyfikacji procesu np. przez zastosowanie metody fluidyzacji, przez ciągle doprowadzanie świeżej masy kontaktowej i usuwanie przereagowanej itp. Wiadomo również, że miedź, którą używa się jako katalizatora syntezy alkilochlorosilanów, może katalizować reakcje pyrolitycznego rozkładu chlorku alkilu.

Reakcje te są bardzo niepożądane nie tylko ze względu na straty głównego surowca, ale

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Paweł Rościszewski, Lech Zakrzewski i Witold Zieliński.

także z powodu zmniejszenia aktywności masy kontaktowej w kierunku syntezy alkilochlorosilanów — powstająca sadza działa autokatalitycznie na proces pyrolizy — oraz ze względu na powstanie szeregu produktów ubocznych utrudniających rozdzielenie produktów poreakcyjnych. Oczywiście jednocześnie spada wydajność głównego produktu syntezy — dwualkilodwuchlorosilanu — R_2SiCl_2 .

Stwierdzono, że można uniknąć opisanych wyżej reakcji ubocznych, wprowadzając do reakcji chlorek alkilu bez nadmiaru z szybkością dostosowaną do aktywności reagującej fazy stałej, to jest krzemu i miedzi, temperatury i warunków kontaktu fazy gazowej ze stałą, to jest rozdrobnienia masy kontaktowej, szybkości i sposobu mieszania, wymiarów i konstrukcji reaktora itp.

Pyroliza chlorku alkilu zachodzi wtedy, gdy szybkość jego wprowadzania do strefy reakcyjnej jest wyższa od wielkości optymalnej dla danych warunków kontaktu reagujących faz. W sposobu według wynalazku w czasie reakcji szybkość wprowadzania chlorku alkilu zmienia się, w miarę zmiany aktywności masy kontaktowej, oraz przy zmianie innych parametrów np. temperatury. Reakcję rozpoczyna się przy wprowadzaniu chlorku alkilu z małą szybkością, którą następnie stopniowo zwiększa się, w miarę wzrostu szybkości właściwej syntezy, a zmniejsza pod koniec procesu. Szybkość wprowadzania chlorku alkilu do strefy reakcyjnej należy odnosić do ilości miedzi, która jest stała w ciągu całego procesu. Tę szybkość wprowadzania chlorku alkilu nazywa się obciążeniem katalizatora i oznacza przez M (mierzy się w 1/godz.kg. Cu).

Utrzymując taką szybkość przepuszczania chlorku alkilu (obciążenie katalizatora), aby zawartość wodoru w nieskrapających się gazach (po odliczeniu nieprzereagowanego chlorku alkilu) nie przekraczała 25%, zawartość metanu, etanu, etylenu i innych węglowodorów w nieskrapających się gazach odlotowych nie przekraczała 50%, a ilość nieskrapających się gazów odlotowych nie była wyższa niż 20%. Ilości wprowadzonego w tym czasie chlorku alkilu, można osiągnąć praktycznie nie zmieniając się zawartość dwualkilodwuchlorosilanu w produktach reakcji w ilości 40–70%. Wyniki osiągnięte sposobem według wynalazku oraz dotychczas stosowanym sposobem, tj. przy stałej szybkości wprowadzania do reakcji chlorku alkilu, ilustrują poniższe wykresy:

Wykres Nr 1 — dla sposobu o stałej szybkości wprowadzania chlorku alkilu i obciążeniu katalizatora $M = 53$ 1/godz.kg Cu. gdzie:

- P — ilość nieskrapających się gazów odlotowych w stosunku do wprowadzonego w tym czasie chlorku metylu,
- a — zawartość dwumetylodwuchlorosilanu w produktach reakcji,
- b — zawartość związków ubocznych (chlorosilanów)
- c — zawartość wodoru w nieskrapających się gazach odlotowych
- c — zawartość metanu i innych węglowodorów w nieskrapających się gazach odlotowych.

Wykres Nr 2 — dla sposobu według wynalazku gdzie:

- M-10 — obciążenie katalizatora 10 1/godz.kg Cu
- M-16 — obciążenie katalizatora 16 1/godz.kg Cu
- M-25 — obciążenie katalizatora 25 1/godz.kg Cu.

Pozostałe oznaczenia jak w wykresie Nr 1.

Przykład 1. Do posionego reaktora szklanego o średnicy 36 mm i długości 100 cm wsypuje się 250 g mieszaniny zawierającej 85% krzemu technicznego i 15% miedzi sproszkowanej. Mieszaninę tę uprzednio się spieka w temperaturze 1100°C w atmosferze wodoru, rozciiera w moździerzu i przesiewa przez sito o wielkości oczek 0,09 mm. Reaktor umieszcza się w piecu elektrycznym i ogrzewa do temperatury 270°C, a następnie suszy masę kontaktową w atmosferze azotu przez 5 godzin. Po wysuszeniu przepuszcza się przez reaktor chlorek metylu początkowo przez 16 godzin z szybkością 35 ml/minutę, później przez 78 godzin z szybkością 65 ml/minutę i proces przerywa się. Produkty chłodzi się wodą i dodatkowo w skraplaczu zasurzonym w mieszaninie oziębiającej o temperaturze — 70°C, w którym wychwytywany jest nieprzereagowany chlorek metylu. Nieskrapające się gazy mierzy się za pomocą flaszki Marietté'a, otrzymując początkowo 3–5 ml/minutę, później 10–12 ml/minutę, co odpowiada 15–18% wprowadzonego chlorku metylu. Skład gazów odlotowych określa się przez ważenie ilości wykopionego chlorku metylu oraz analizę chromatograficzną metodą

Janaka, otrzymując średnio 25% H_2O i 45% CH_4 i innych węglowodorów oraz 25% CH_3Cl . Skład produktów określa się na podstawie destylacji próbek na zestawie analitycznym. Zawartość dwumetylodwuchlorosilanu w mieszaninie poreakcyjnej po 64 godzinach procesu wynosi 67% obok 10% $(CH_3)_3SiCl$ i 9% CH_3SiCl_3 , a po 94 godzinach wynosi 69% obok 4% $(CH_3)_3SiCl$ i 10% CH_3SiCl_3 .

Przykład II. Do poziomego reaktora stalowego z mieszałką i ogrzewaniem elektrycznym wysypuje się 45 kg krzemu technicznego, tak zmielonego, aby 75% przechodziło przez sito o oczkach 0,063 mm, oraz 8 kg sproszkowanej miedzi —elektrolitycznej. Po 24 godzinach suszenia w strumieniu azotu w temperaturze 250—270°C rozpoczyna się mieszanie i przepuszczanie chlorku metylu w temperaturze $265 \pm 5^\circ C$ przez 27 godzin z szybkością 125 l/godz., później przez 12 godzin z szybkością 200 l/godz., przez dalsze 120 godzin z szybkością 270 l/godz. i wreszcie przez 50 godzin z szybkością 200 l/godz.

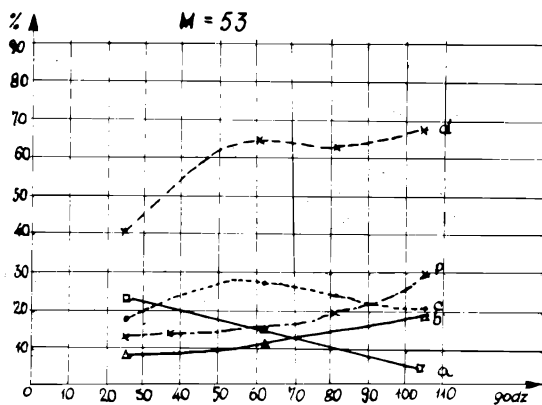
Produkty reakcji skrapla się w chłodnicy wodnej, gazy odlotowe mierzy się za pomocą gazomierza. Skład produktów ustala się na podstawie destylacji na zestawie analitycznym, skład gazów odlotowych — metodą chromatograficzną. Przeciętnie uchodzi z reaktora 120—140 l/godz. o składzie: 2—3% H_2 , 12—15% CH_4 i innych węglowodorów oraz 55—65% CH_3Cl . Ilość nieskraplających się gazów (po odliczeniu nieprzereagowanego CH_3Cl) waha się około 20% ilości wprowadzonego w tym czasie chlorku metylu. Zawartość wodoru i węglowodorów w nieskraplających się gazach odlotowych wynoszą odpowiednio 5—8% i 30—38%.

Zawartość dwumetylodwuchlorosilanu w produktach jest następująca: po 24 godzinach 25%, po 63 godzinach — 55%, po 100 godzinach — 50%, po 125 godzinach 52%, a w ostatnim okresie 48%.

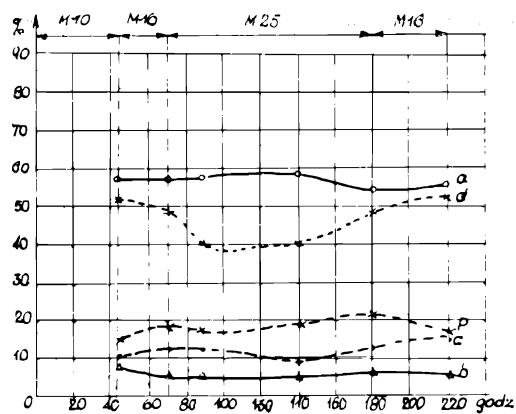
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia syntezy bezpośredniej alkilochlorosilanów z chlorku alkilowego i krzemu technicznego w postaci stopu, mieszaniny lub spieku z miedzią jako katalizatorem, znamienny tym, że chlorek alkilu wprowadza się z taką szybkością, aby ilość nieprzereagowanych gazów odlotowych po odliczeniu nieprzereagowanego chlorku alkilu nie przekraczała 20% objętości wprowadzonego w tym czasie chlorku alkilu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że chlorek alkilu wprowadza się z taką szybkością, aby zawartość wodoru w nieskraplających się gazach odlotowych, powstającego ubocznie na skutek pyrolizy chlorku alkilu, nie przekroczyła 25%.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że chlorek alkilu wprowadza się z taką szybkością, aby zawartość metanu, etanu, etylenu i innych węglowodorów w nieskraplających się gazach odlotowych, powstających ubocznie na skutek pyrolizy chlorku alkilu, nie przekraczała 50%.

Instytut Tworzyw Sztucznych



WYKR. 1



WYKR. 2