



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 13 402 T2 2004.03.04

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 893 448 B1

(51) Int Cl.⁷: C07F 7/16

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 13 402.8

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 305 149.1

(96) Europäischer Anmeldetag: 29.06.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.01.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 16.04.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 04.03.2004

(30) Unionspriorität:

18757497 27.06.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Nakanishi, Tetsuo, Matsuida-machi, Gunma-ken,
JP; Inukai, Tetsuya, Matsuida-machi, Gunma-ken,
JP; Tsukioka, Kazumasa, 2-13-1, Gunma-ken, JP;
Nakayama, Hiroshi, 2-13-1, Gunma-ken, JP; Satoh,
Yukinori, 2-13-1, Gunma-ken, JP

(54) Bezeichnung: Herstellung von Alkylhalogensilanen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Herstellung von Alkylhalogensilanen**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Alkylhalogensilans durch direkte Synthese, insbesondere ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Alkylhalogensilans durch Auslösen einer Gas-Feststoff-Kontaktreaktion zwischen metallischem Silizium und einem Alkylhalogenid in Gegenwart eines Kupferkatalysators.

[0002] Zur Synthese von Alkylhalogensilanen offenbarte Rochow in US-A-2.380.995 als erster die direkte Synthesereaktion zwischen metallischem Silizium und einem Alkylhalogenid in Gegenwart eines Kupferkatalysators. Seit damals ist über eine Reihe von Forschungsarbeiten zu verschiedenen Co-Katalysatoren, welche zusammen mit Kupferkatalysatoren verwendet werden, verschiedenen Kupferkatalysatoren und ihre Behandlung, Reaktoren, während der Reaktion eingesetzten Additiven und dergleichen berichtet worden.

[0003] Das direkte Syntheseverfahren umfasst die Aktivierung einer Kontaktmasse, die metallisches Silizium und einen Kupferkatalysator enthält, und das Zuführen eines Alkylhalogenids in die aktivierte Kontaktmasse, um einen direkten Gas-Feststoff-Kontakt zwischen metallischem Silizium und Alkylhalogenid zu erhalten, wobei ein Alkylhalogenilan gebildet wird.

[0004] Bei der gewerblichen Synthese von Alkylhalogensilanen sind die Selektivität von Dialkyldihalogensilan und die Bildungsrate von Silanen wesentlich, weil das Dialkyldihalogensilan am häufigsten in Silikonharzen verwendet wird. Die Selektivität des Dialkyldihalogensilans wird als Gewichts- oder Molverhältnis zwischen dem Dialkyldihalogensilan und den gebildeten Silanen und in Form eines T/D-Verhältnisses ausgedrückt. Alkylhalogensilanprodukte enthalten Dialkyldihalogensilan (D), Trialkylhalogensilan (M), Alkyltrihalogensilan (T) usw. sowie andere Nebenprodukte, wie z. B. Alkylhydrodihalogensilan (H) und Alkylhalogenidisilan. Insbesondere Disilane sind unter Silan-Herstellern als Rückstände oder Abfall bekannt, weil nur sehr wenige Verfahren zur effektiven Nutzung von Disilanen bekannt sind und die meisten Disilane verworfen werden. Das T/D-Verhältnis ist ein Zusammensetzungsvorhältnis zwischen Alkyltrihalogensilan und Dialkyldihalogensilan im gesamten gebildeten Alkylhalogenilan, wobei ein niedrigeres T/D-Verhältnis bevorzugt wird. Die Bildungsrate des Alkylhalogenilsans wird durch eine Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) ausgedrückt, welche als Gewicht des Roh-Alkylhalogenilsans, das pro Zeiteinheit gebildet wird, bezogen auf das Gewicht des metallischen Siliziumpulvers im Reaktor definiert ist. Um den Gehalt des gebildeten Dialkyldihalogensilans zu verbessern, das T/D-Verhältnis zu reduzieren oder die RZA zu erhöhen, wurden verschiedene Forschungsarbeiten mit dem Fokus auf dem Katalysator und dem Beschleuniger durchgeführt.

[0005] In der Beschreibung der UdSSR-Anmeldung Nr. 617.569 (Erfinderzertifikat Nr. 122.749) vom 24.1.1959 ist eine Reaktion in Gegenwart einer metallischen Silizium-Kupfer-Legierung mit 20 bis 40 ppm zugesetztem Antimon offenbart. Es heißt, der Dimethyldichlorsilan-Gehalt werde von 40% auf 60% verbessert. Die US-A-4.500.724 offenbart den Einsatz eines Kupfer-/Zink/Zinn-Katalysators mit 200 bis 3.000 ppm Zinn, wodurch eine Verbesserung von T/D auf 0,037 erzielt wird. Die japanische Patentveröffentlichung (JP-B) Nr. 92421/1994 offenbart eine Reaktion unter Einsatz von Kupferarsenid mit einer Arsenkonzentration von zumindest 50 ppm. In diesen Patenten wird beschrieben, dass die Reaktivität, genauer gesagt die Reaktionsgeschwindigkeit von metallischem Silizium durch Zusatz dieses Zinn-, Antimon- und Arsen-Cokatalysators zu einer metallischen Silizium und Kupfer umfassenden Reaktionskontaktmasse verbessert wird.

[0006] In der Beschreibung der UdSSR-Anmeldung Nr. 903.369 (Erfinderzertifikat Nr. 178.817) vom 2.6.1964 wird offenbart, dass ein aus der aus Zink, Wismut, Phosphor (200 ppm), Arsen, Zinn und Eisen bestehenden Gruppe ausgewählter Co-Katalysator den Dimethyldichlorsilan-Gehalt vom Wert, der in der oben erwähnten Beschreibung der Anmeldung Nr. 617.569 (Erfinderzertifikat Nr. 122.749) erzielt wurde, auf 72,1% verbessert wird. Außerdem offenbart die Beschreibung der UdSSR-Anmeldung Nr. 1.152.943 (Erfinderzertifikat Nr. 237.892) vom 20.11.1969 das Zusetzen einer Phosphor-Kupfer-Silizium-Legierung zu einer Kontaktmasse, um 2.500 bis 30.000 ppm Phosphor zu erhalten, wodurch der Dimethyldichlorsilan-Gehalt auf 82,3% verbessert wird. U5-A-4.602.101, die der JP-B 51596/1993 entspricht, offenbart darüber hinaus das Zugeben von 25 bis 2.500 ppm einer Phosphorverbindung, die zur Bildung von elementarem Phosphor im Reaktor fähig ist, zu einer Kontaktmasse.

[0007] Die Aufmerksamkeit der Anmelden wurde auf die EP-A-617.039 und EP-A-372.341 gelenkt, die Herstellungsverfahren für metallisches Siliziumpulver zur Verwendung in der direkten Synthese von Alkylhalogensilanen beschreiben. Ein Liste von möglichen sekundären Komponenten im Silizium umfasst 0 bis 0,5% Bor. Al, Ca und Fe sind erwünschte Komponenten im Silizium. Die EP-A-372.918 beschreibt außerdem die Herstellung eines Siliziumpulvers zur direkten Synthese, wobei die Liste möglicher Komponenten auch 0 bis 0,5% Bor umfasst.

[0008] Das allgemeine Ziel hierin ist die Bereitstellung von neuen und nützlichen Verfahren zur Herstellung eines Alkylhalogensilans durch direkte Synthese, und vorzugsweise die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Alkylhalogensilans durch direkte Synthese, wobei das Verfahren die Menge des in einer ge-

wünschten RZA gebildeten Dialkyldihalogensilans erhöhen und gleichzeitig die Menge von unnötigem Hydrogensilan und Disilan minimieren kann.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines Alkylhalogensilans durch ein kommerziell vorteilhaftes direktes Verfahren, insbesondere ein Verfahren zur direkten Herstellung von Alkylhalogensilan, das die Menge des in einer gewünschten RZA gebildeten Dialkyldihalogensilans erhöhen und gleichzeitig die Menge von unnötigem Hydrogensilan und Disilan minimieren kann. Die Erfinder haben herausgefunden, dass durch Zusetzen von Bor zu einer Kontaktmasse, die metallisches Silizium umfasst, die Bildung von Hydrogen silanen und Disilanen unter Beibehaltung der Reaktivität kontrolliert werden kann. Dann kann die Menge des gebildeten Dialkyldihalogensilans erhöht werden. Die vorliegende Erfindung basiert auf dieser Erkenntnis.

[0010] Obwohl, wie oben erwähnt wurde, eine Reihe von Co-Katalysatoren untersucht wurde, erwähnten nur wenige Berichte Borverbindungen, auf welche sich die Erfindung konzentriert. Beispielsweise beschreibt J. K. Tuset in Int. Sem. on Refining and Alloying of Liquid Al & Fernoalloys, Trondheim (1985), dass herkömmliches metallisches Silizium eine Borkonzentration von höchstens 50 ppm aufweist, und dass metallisches Silizium, das für die Verwendung in der direkten Synthese gereinigt wurde, eine Borkonzentration von höchstens 40 ppm aufweist. In vielen allgemeinen Beschreibungen wird angenommen, dass Bor nur geringe oder keine Reaktivität in der direkten Synthese aufweist, und dass es, wenn es in großen Mengen eingesetzt wird, zu einem Katalysatorgift wird. Die Borkonzentration in metallischem Silizium, das in der Praxis eingesetzt wird, variiert je nach Gebiet, in dem Tonerde als Ausgangsmaterial abgebaut werden. Die Borkonzentration ist ursprünglich niedrig und wird im Schritt der Raffination zu metallischem Silizium weiter reduziert. Die meisten Kontaktmassen sind im Wesentlichen frei von Bor. Analysen der Erfindung ergaben, dass die meisten metallischen Siliziumpulver, die aus in Südamerika, China und Australien abgebauten Erzen raffiniert werden, eine Borkonzentration von weniger als etwa 10 ppm aufweisen, und dass die meisten metallischen Siliziumpulver, die aus in Europa abgebauten Erzen raffiniert werden, eine Borkonzentration von etwa 10 bis 30 ppm aufweisen.

[0011] Im Gegensatz zur auf dem Gebiet der Erfindung weit verbreiteten Annahme, dass Bor zu einem Katalysatorgift wird, haben die Erfinder herausgefunden, dass Bor ein wirksamer Co-Katalysator ist, und dass das Zusetzen von Bor zur Kontaktmasse ein wirksamer Weg zur Unterdrückung der Bildung von unnötigen Hydrogen silanen und Disilanen unter Beibehaltung der Reaktivität ist, wodurch der Durchsatz an Dialkyldihalogensilan erhöht wird.

[0012] Ein Verfahren zur Herstellung eines Alkylhalogensilans der allgemeinen Formel (1):



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, X ein Halogenatom ist und der Buchstabe n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, umfasst die folgenden Schritte:

Befüllung eines Reaktors mit einer Kontaktmasse, die metallisches Siliziumpulver und einen Kupferkatalysator umfasst, und

Zufuhr eines Reaktionsgases, das ein Alkylhalogenid umfasst, in den Reaktor, wodurch das Silan durch direkte Synthese gebildet wird;

gekennzeichnet durch die Verwendung von 50 bis 10.000 ppm Bor (berechnet als Element) in der Kontaktmasse, um die proportionale Ausbeute an Dialkyldihalogensilan im Alkylhalogensilan-Produkt zu erhöhen.

[0013] Kurz gesagt ist das Ziel des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung die Herstellung eines Alkylhalogensilans durch direkte Synthese aus einem metallischen Siliziumpulver und eines Alkylhalogenids in Gegenwart eines Kupferkatalysators.

[0014] Das hierin verwendete metallische Silizium sollte vorzugsweise eine Reinheit von zumindest 97 Gew.-%, insbesondere zumindest 98 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt wird metallisches Siliziumpulver, das durch das Pulverisieren von metallischem Silizium zu einer geeigneten Teilchengröße erhalten wird. Wenn der verwendete Reaktor ein Fließbettreaktor oder Rührreaktor ist, wird metallisches Siliziumpulver mit einer Teilchengröße von 5 bis 150 µm bevorzugt, damit das metallische Siliziumpulver im Reaktor angemessen frei fließen kann. Es ist anzumerken, dass der Begriff "Teilchengröße" sich hierin auf eine Teilchengröße bezieht, die 50% einer Rückstands-Verteilungskurve einer Siebanalyse auf Massenbasis entspricht.

[0015] Als Kupferkatalysator kann jede Art von Kupfer eingesetzt werden, beispielsweise elementares Kupfer, wie z. B. Kupferpulver oder zerstampftes Kupfer, und Kupferverbindungen, wie z. B. Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid und Kupferhalogenide. Ein Beschleuniger, wie z. B. Zink, Zinn, Antimon und Arsen, kann als Co-Katalysator verwendet werden. Diese Beschleuniger können separat oder als Legierung mit Kupfer eingesetzt werden. Beispiele für Beschleuniger sind metallisches Zink-, Zinn-, Antimon- und Arsenpulver, Chloride und Oxide von Zink, Zinn, Antimon und Arsen sowie Kupferlegierungen, wie z. B. Cu-Zn, Cu-Sn und Cu-Zn-Sn oder Varianten davon, worin Sb oder As anstelle von Zn oder Sn verwendet wird. Der Kupferkatalysator kann alleine oder als Legierung mit metallischem Siliziumpulver in den Reaktor gefüllt werden. Die Beladung an Kupferkatalysator beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 Gewichtsteile, insbesondere etwa 2 bis 8 Gewichtsteile, Kupfer pro 100 Gewichtsteile metallisches Siliziumpulver. Wenn der Co-Katalysator eingesetzt wird, liegt die Beladung

an Zink vorzugsweise bei 0,05 bis 1 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile metallisches Siliziumpulver, und die Beladung an Zinn, Antimon und Arsen alleine oder als Gemisch bei vorzugsweise 0,001 bis 0,05 Gewichtsteilen, insbesondere 0,005 bis 0,01 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile metallisches Siliziumpulver.

[0016] Die hierin verwendete Kontaktmasse enthält 50 bis 10.000 Gewichtsteile elementares Bor pro Million Gewichtsteile der Kontaktmasse (im Folgenden ppm). Die Kontaktmasse enthält vorzugsweise 50 bis 8.000 ppm, noch bevorzugter 55 bis 6.000, und insbesondere 200 bis 5.000 ppm Bor.

[0017] Damit das Bor in der Kontaktmasse in der oben definierten Konzentration vorhanden ist, können verschiedene Verfahren eingesetzt werden. Beispielsweise kann metallisches Siliziumpulver mit einer hohen Borkonzentration als metallisches Siliziumpulver zur Herstellung der Kontaktmasse verwendet werden. Bei einem anderen Verfahren wird eine Borverbindung, die sich bei der Schmelztemperatur des metallischen Siliziums kaum verflüchtigt, während der Herstellung des metallischen Siliziums zugesetzt, wodurch metallisches Silizium mit einer hohen Borkonzentration erhalten wird. Andererseits kann auch eine Borverbindung zur Reaktionskontaktmasse im Reaktor für die direkte Synthese zugesetzt werden.

[0018] Bor enthaltendes metallisches Silizium kann erhalten werden, indem eine Borverbindung während eines Vorgangs, der den Schritt der Reinigung von Silizium-Rohmaterial umfasst, zugegeben wird. Genauer gesagt wird während eines Verfahrens, das einen Silizium-Raffinationsschritt umfasst, eine nichtflüchtige Borverbindung zu Silizium im geschmolzenen Zustand zugesetzt. Beispiele für die hierin verwendbare Borverbindung umfassen natürlich vorkommende Mineralien, die Bor enthalten, wie z. B. Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) und Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); Boride, dargestellt durch M^1_2B , worin $\text{M}^1 = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}$ oder dergleichen ist, M^2_3B_2 , worin $\text{M}^2 = \text{Mg}$ oder dergleichen ist, M_3B , worin $\text{M}^3 = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$ oder dergleichen ist, M^4_3B_4 , worin $\text{M}^4 = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Cr}$ oder dergleichen ist, M^5_2B_2 , worin $\text{M}^5 = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ oder dergleichen ist, und M^6_2B_5 , worin $\text{M}^6 = \text{Mo}, \text{W}$ oder dergleichen ist; Bornitrid, Borcarbid, Borphosphid und Borphosphate. Darüber hinaus sollte vorzugsweise Bor enthaltendes Silizium verwendet werden, das durch Zusetzen einer Borverbindung unter Silizium-Raffinationsbedingungen erhalten wird, wodurch die Borverbindung reduziert wird. Die zuzusetzenden Borverbindungen sind Borsäure, Metallborate und Boroxid. Es können auch Borverbindungen in der Gasphase oder solche, die sich leicht verflüchtigen, eingesetzt werden.

[0019] Ein weiteres Verfahren zum Einführen von Bor in Silizium ist die Verwendung von borhältigem Quarz, borhältiger Kohle, borhältigem Koks, borhältiger Holzkohle oder borhältigem Eukalyptus als Rohmaterial, das zu Silizium raffiniert werden soll. Außerdem ist es möglich, borhältigen Kohlenstoff als Elektroden für die Silizium-Raffination einzusetzen.

[0020] Beim anderen Verfahren zum Zusetzen einer Borverbindung zur Reaktionskontaktmasse umfassen die Beispiele für die Borverbindung elementares Bor, wie z. B. amorphes Bor, das durch die Reduktion von Oxiden erhalten wird, Bor-Kupfer-Legierungen, Boride, dargestellt durch M^1_2B , M^2_3B_2 , M^3B , M^4_3B_4 , M^5_2B_2 und M^6_2B_5 , die wie oben definiert sind, Bornitrid, Borcarbid, Borphosphid und Borphosphate. Da diese Borverbindungen im Allgemeinen eine Spurenmenge Wasser enthalten, sollte die Borverbindung vorzugsweise bei etwa 200°C wärmebehandelt werden, um das Wasser zu entfernen, bevor die Borverbindung in den Reaktor für die direkte Synthese zugesetzt wird. Auch Borhalogenide und andere Borverbindungen in der Gasphase oder solche, sich leicht verflüchtigen, können verwendet werden.

[0021] Alkylhalogenide werden mit metallischem Silizium umgesetzt, um Alkylhalogensilane zu bilden. Beispiele für Alkylhalogenide umfassen Methylchlorid, Ethylchlorid, Propylchlorid, Methylbromid und Ethylbromid. Davon ist Methylchlorid vom kommerziellen Standpunkt gesehen am geeignetsten. Dimethyldichlorsilan, das unter Einsatz von Methylchlorid hergestellt wird, findet eine Vielzahl von Anwendungen als Rohmaterial für eine Reihe von Silikonharzen. Vorzugsweise wird der Alkylhalogenid-Reaktand erhitzt und vergast, bevor er in den Reaktor zugeführt wird. Das Alkylhalogenidgas kann alleine oder als Gemisch mit einem Inertgas verwendet werden. Die zugeführte Menge des Alkylhalogenidgases wird als Menge (zusammen mit dem Inertgas) berechnet, die notwendig ist, um die Kontaktmasse fließfähig zu machen, und kann daher durch den Durchmesser des verwendeten Reaktors und die Oberflächengeschwindigkeit im Turm bestimmt werden.

[0022] Beim Schritt, bei dem die Kontaktmasse erhitzt wird oder der Kontaktmasse katalytische Aktivität verliehen wird, wird im Allgemeinen ein Inertgas eingesetzt, um die Kontaktmasse im Reaktor fließfähig zu machen. Das hierin verwendete Inertgas umfasst Argon und Stickstoff, wobei Stickstoff vom wirtschaftlichen Standpunkt gesehen zu bevorzugen ist. Die Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases kann zumindest die Geschwindigkeit sein, bei der die Kontaktmasse beginnt, fließfähig zu werden, insbesondere 5 mal die Fluidifikations-Startgeschwindigkeit. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases unter diesem Bereich liegt, wäre eine gleichmäßige Fluidifikation der Kontaktmasse schwierig. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases über diesem Bereich liegt, würde mehr metallisches Siliziumpulver verstreut werden, und der Verlust an Inertgas und Wärme würde zunehmen. Vorzugsweise sollte das Inertgas zirkuliert werden.

[0023] Nachdem der Kontaktmasse wie oben erwähnt katalytische Aktivität verliehen wurde, wird das Alkylhalogenid in den Reaktor zugeführt, wodurch eine Gas-Feststoff-Kontaktreaktion zwischen dem Alkylhalogenid und dem metallischen Silizium stattfindet und ein Alkylhalogensilan gebildet wird. Die Bedingungen dieser

Gas-Feststoff-Kontaktreaktion können dieselben wie in herkömmlichen Verfahren sein. Beispielsweise beträgt die Reaktionstemperatur 280 bis 300 °C. In Bezug auf die Reaktionsform, ist es möglich, eine Reaktion in einer fluidifizierten Schicht unter kontinuierlichen Bedingungen, in einer Rührschicht oder in einer unbewegten Schicht durchzuführen.

BEISPIELE

[0024] Im Folgenden werden zur Illustration, keineswegs aber als Einschränkung, Beispiele für die vorliegende Erfindung angeführt. Alle Teile sind Gewichtsteile.

Beispiele 1–2

[0025] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver und 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, befüllt. Die in Tabelle 1 aufgeführt Borverbindung wurde ebenfalls in unterschiedlichen Mengen zugegeben.

[0026] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 1 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion. RZA, das die Bildungsrate von Alkylhalogensilan darstellt, $\frac{[\text{Gewicht (g) der Alkylhalogensilane}]}{[\text{Gewicht (kg) des metallischen Siliziums} \times \text{Zeit (Std.)}]}$.

[0027] Tabelle 1 zeigt auch den Anteil an Dimethyldichlorsilan (D), den Anteil an Methyldichlorsilan (H) und den Anteil hochsiedender Produkte (R) in Bezug auf die Gesamtmenge der gebildeten Methylchlorsilane. Es ist anzumerken, dass die hochsiedenden Produkte Produkte mit einem Siedepunkt (unter Atmosphärendruck) von mehr als 70°C sind, wie z. B. Hydrosilane und Disilane in den gebildeten Methylchlorsilanen.

Tabelle 1

	Bsp. 1	Bsp. 2
Borverbindung	BPO ₄	BPO ₄
B in Kontaktmasse (ppm)	1.000	4.000
RZA (g/kg·Std)	131,1	135,1
D (Gew.-%)	88,5	88,4
H (Gew.-%)	2,03	2,17
R (Gew.-%)	3,11	3,90

Beispiel 3

[0028] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 74 ppm Bor enthielt, und 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 2 aufgeführt.

[0029] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 2 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 4

[0030] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 148 ppm Bor enthielt, und 4 Teilen eines Katalysa-

torgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, gefüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 2 aufgeführt.

[0031] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 2 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 5

[0032] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 2.200 ppm Bor enthielt, und 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, gefüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 2 aufgeführt.

[0033] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 2 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Vergleichsbeispiel 1

[0034] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 0,032 ppm Bor enthielt, und 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, gefüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 2 aufgeführt.

[0035] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 2 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Vergleichsbeispiel 2

[0036] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 0,50 ppm Bor enthielt, und 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, gefüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 2 aufgeführt.

[0037] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330 °C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 2 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

[0038] In den Beispielen 3–5 und den Vergleichsbeispielen 1–2 wurden die vorbestimmten Mengen Bor unter Einsatz von Borsäure, eines Metallborats (worin das Metall Natrium oder Kalium ist) oder Boroxid in das metallische Siliziumpulver eingeführt. Die Borverbindung wurde vor der Reduktionsreaktion in einem Verfahren zur Raffination des Silizium-Rohmaterials zugesetzt. Genauer gesagt wurden Tonerde, Holzkohle, Holzstücke zusammen mit der Borverbindung in einen Elektroofen gegeben. Dann wurde ein Bogen über 1.500 °C gebildet, um die Reduktionsreaktion durchzuführen. Das Produkt wurde in einen Behälter überführt, in dem Stickstoff und Luft 1 bis 20 Stunden lang hindurchperlen gelassen wurden. Nachdem die Oxidschlacke entfernt worden war, wurde das schlussendlich erhaltene Pulver abgekühlt.

[0039]

Tabelle 2

	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Vergl.-Bsp. 1	Vergl.-Bsp. 2
B in Kontaktmasse (ppm)	71,2	142	2.115	0,031	0,48
RZA (g/kg·Std)	102,8	111,6	110,5	80,1	83,5
D (Gew.-%)	88,9	89,0	88,7	87,4	86,9
H (Gew.-%)	1,81	1,94	1,81	2,87	2,90
R (Gew.-%)	2,50	2,51	2,05	2,16	2,50

Beispiel 6

[0040] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 7,0 ppm Bor enthielt, 3,7 Teilen metallischem Kupferpulver und 0,3 Teilen metallischem Kupferpulver, das 2,0 Gew.-% Bor enthielt, befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 3 aufgeführt.

[0041] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 3 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 7

[0042] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 500 ppm Bor enthielt, 3,5 Teilen metallischem Kupferpulver und 0,5 Teilen metallischem Kupferpulver, das 2,0 Gew.-% Bor enthielt, befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 3 aufgeführt.

[0043] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 3 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 8

[0044] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 148 ppm Bor enthielt, 4,0 Teilen metallischem Kupferpulver und 1,2 Teilen Titanborid befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 3 aufgeführt.

[0045] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 3 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 9

[0046] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 550 ppm Bor enthielt, 4,0 Teilen metallischem Kupferpulver und 0,5 Teilen Zirconiumborid befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 3 aufgeführt.

[0047] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 3 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 10

[0048] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300

DE 698 13 402 T2 2004.03.04

mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 74 ppm Bor enthielt, 4,0 Teilen metallischem Kupferpulver und 0,5 Teilen Niobiumborid befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 3 aufgeführt.

[0049] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 3 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 11

[0050] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 148 ppm Bor enthielt, 3,5 Teilen metallischem Kupferpulver und 1,0 Teilen Wolframborid befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 3 aufgeführt.

[0051] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 3 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

[0052] Es ist anzumerken, dass die in den Beispielen 6–11 eingesetzten metallischen Siliziumpulver, die 7 bis 550 ppm Bor enthalten, wie in den Beispielen 3–5 hergestellt wurden. Die metallischen Kupferpulver, die 2 Gew.-% Bor enthalten, wurden durch Vermischen von Bor- und Kupferpulver, 2-stündiges Erhitzen des Gemischs unter Stickstoffatmosphäre von Raumtemperatur auf hohe Temperaturen von 1.800 bis 2.200°C, Halten der geschmolzenen Masse bei der hohen Temperatur für 1 Stunde und Abkühlen der geschmolzenen Masse hergestellt.

Tabelle 3

	Beispiel					
	6	7	8	9	10	11
Borid	Kupfer-borid	Kupfer-borid	Titan-borid	Zirconium-borid	Niob-borid	Wolfram-borid
B in Kontaktmasse (ppm)	55	625	3.690	1.443	974	1.362
RZA (g/kg·Std)	119,2	125,8	116,6	120,4	121,5	120,5
D (Gew.-%)	88,7	89,1	90,0	89,1	89,3	89,3
H (Gew.-%)	2,10	2,29	1,94	1,98	2,87	2,90
R (Gew.-%)	2,11	2,09	2,01	2,31	2,05	2,13

Beispiel 12

[0053] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 7,0 ppm Bor enthielt, 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, und 0,2 Teilen Bornitrid befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 4 aufgeführt.

[0054] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 4 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 13

[0055] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300

DE 698 13 402 T2 2004.03.04

mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 7,0 ppm Bor enthielt, 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, und 0,7 Teilen Bornitrid befüllt. Die Bonkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 4 aufgeführt.

[0056] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 4 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 14

[0057] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 7,0 ppm Bor enthielt, 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, und 1,4 Teilen Bornitrid befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 4 aufgeführt.

[0058] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 4 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 15

[0059] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 7,0 ppm Bor enthielt, 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, und 0,5 Teilen Bornitrid befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 4 aufgeführt.

[0060] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 4 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Beispiel 16

[0061] Ein Fließbettreaktor aus Kohlenstoffstahl mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 300 mm wurde mit 100 Teilen metallischem Siliziumpulver, das 78 ppm Bor enthielt, 4 Teilen eines Katalysatorgemischs, das metallisches Kupferpulver enthielt, und 3,0 Teilen Bormetaphosphat befüllt. Die Borkonzentration der Kontaktmasse ist in Tabelle 4 aufgeführt.

[0062] Danach wurde Methylchlorid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,3 m/s in den Reaktor zugeführt, und die Temperatur im Reaktor wurde auf 330°C erhöht, um die Reaktion fortzusetzen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Tabelle 4 zeigt die kumulative RZA vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sowie die Anteile von D, H und R.

Tabelle 4

	Beispiel				
	12	13	14	15	16
Bor-verbindung	Bor-nitrid	Bor-nitrid	Bor-nitrid	Bor-carbid	Bor-metaphosphat
B in Kontaktmasse (ppm)	843	2.919	5.793	3.751	1.001
RZA (g/kg·Std)	123,2	119,8	111,6	110,7	121,0
D (Gew.-%)	89,0	90,6	89,0	88,8	88,5
H (Gew.-%)	1,83	1,77	1,94	1,85	2,87
R (Gew.-%)	1,55	1,44	1,47	2,00	2,57

[0063] Durch die kostengünstige Möglichkeit des Zusetzens einer wirksamen Menge Bor zu einer herkömmlichen Kontaktmasse in einem Verfahren zur Herstellung eines Alkylhalogensilans durch direkte Synthese, konnten die Erfinder die Menge des in einer gewünschten RZA gebildeten Dialkyldihalogensilans erhöhen und gleichzeitig die Menge der unnötigen Hydrosilane und Disilane minimieren. Die Ergiebigkeit eines Verfahrens zur Herstellung eines Alkylhalogensilans durch direkte Synthese wird dadurch bedeutend verbessert.

[0064] Obwohl einige bevorzugte Ausführungsformen beschrieben wurden, können im Lichte der Lehren hierin viele Modifikationen und Variationen vorgenommen werden. Das bedeutet, dass die Erfindung im Rahmen des Schutzmfangs der beiliegenden Ansprüche auch anders in die Praxis umgesetzt werden kann als hier spezifiziert wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Alkylhalogensilans der allgemeinen Formel (1):



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, X ein Halogenatom ist und der Buchstabe n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, umfassend die folgenden Schritte:

Befüllung eines Reaktors mit einer Kontaktmasse, die metallisches Siliziumpulver und einen Kupfer-Katalysator umfasst, und

Zufuhr eines Reaktionsgases, das ein Alkylhalogenid umfasst, in den Reaktor, wodurch das Silan durch direkte Synthese gebildet wird; gekennzeichnet durch die Verwendung von 50 bis 10.000 ppm Bor (berechnet als Element) in der Kontaktmasse, um die proportionale Ausbeute an Dialkyldihalogensilan im Alkylhalogensilan-Produkt zu erhöhen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin 55 bis 6.000 ppm Bor in der Kontaktmasse verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin 200 bis 5.000 ppm Bor in der Kontaktmasse verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das metallische Siliziumpulver aus metallischem Siliziumpulver besteht, welches das Bor enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das metallische Siliziumpulver eine Borverbindung enthält, die dem metallischen Silizium während seiner Herstellung zugesetzt wurde.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin eine Borverbindung dem metallischen Siliziumpulver der Kontaktmasse zugesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Alkylhalogenid Methylchlorid ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin der Kupfer-Katalysator metallisches Kupferpulver ist und worin die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA), die als Gewicht des Alkyhalogensilans, welches pro Zeiteinheit gebildet wird, bezogen auf das Gewicht des metallischen Siliziumpulvers im Reaktor definiert ist, zumindest 102,8 g/kg.h beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, worin der Kupfer-Katalysator metallisches Kupferpulver ist und worin der Anteil D an Dialkyldihalogensilan im gebildeten Alkyhalogensilan zumindest 88,5 Gew.-% beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen