

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. August 2011 (18.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/098352 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/20 (2006.01) **B01D 61/14** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/051020

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2011 (26.01.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 001 691.8
9. Februar 2010 (09.02.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PHILIPP, Klaus** [DE/
DE]; Am Raubschlößchen 30, 01612 Glaubitz (DE).
MAUTNER, Konrad [DE/DE]; Am Sportplatz 34,
01594 Riesa (DE). **MOHRDIECK, Markus** [DE/DE];
Felbernweg 12a, 84508 Burgkirchen-Hirten (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** et al.; Wacker Chemie AG,
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: SEPARATION OF SOLIDS AND MIXTURES CONTAINING LIQUID SILICON COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : ABTRENNUNG VON FESTSTOFFEN UND FLÜSSIGEN SILICIUMVERBINDUNGEN ENTHALTEN-
DEN GEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for dynamic cross flow filtration of solids and mixtures containing liquid silicon
compounds.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur dynamischen Cross Flow Filtration von Feststoff und
flüssigen Siliciumverbindungen enthaltenden Gemischen.



WO 2011/098352 A1

Abtrennung von Feststoffen und flüssigen Siliciumverbindungen enthaltenden Gemischen

Die Erfindung betrifft die Abtrennung von Feststoffen mittels
5 dynamischer Cross Flow Filtration aus flüssigen
Siliciumverbindungen enthaltenden Gemischen.

Die Herstellung von Methylchlorsilanen erfolgt in der direkten
Synthese nach Müller - Rochow. Hier bringt man metallisches
10 Silicium mit Methylchlorid in Gegenwart eines
Katalysatorsystems zur Reaktion. Dabei entsteht im
Reaktionsapparat ein Ofengas, welches nicht umgesetztes
Methylchlorid, Methylchlorsilane, Oligosilane, Carbosilane,
Siloxane, hochsiedende Crackprodukte und Feststoff enthält. Die
15 Chlorsilane werden durch die Umsetzung von metallischem
Silicium mit Chlorwasserstoff hergestellt. Die Stoffgemische
werden in mehreren Verfahrensschritten aufgearbeitet.

Einer dieser Verfahrensschritte besteht in der Reinigung des
20 Ofengases von ausgetragenen Feststoff. Bevorzugt geschieht das
in den Zyklonen. Die Abscheidung in den Zyklonen ist nicht
vollständig. Ein weiterer Reinigungsschritt muß sich
anschließen. Eine Möglichkeit besteht in der Kondensation des
Ofengases mit anschließender Filtration. Als Technologie wird
25 herkömmlicherweise die Dead End Filtration verwendet.

Bei der Dead-End-Filtration wird ein Feedstrom, um die
Kompaktierung der zurückgehaltenen Stoffe zu minimieren, mit
möglichst niedrigem Druck gegen den Filter gepumpt. Durch den
30 permanenten Abfluss des Permeats (Filtrats) reichert sich ein
Filterkuchen (Deckschicht) oder ein Konzentrationsgradient aus
den abzutrennenden Feststoffpartikeln auf dem Filter an. Der

Filterkuchen erhöht den Filtrationswiderstand und damit den Druckverlust über dem Filter. Er muss, je nach Feedzusammensetzung, in regelmäßigen Intervallen durch zyklische Rückspülung (Zurückpumpen von bereits abgetrenntem Filtrat) und hin und wieder chemischen Reinigungen entfernt und das Filterelement somit regeneriert werden.

Weitere Nachteile der Dead End Filtration sind bei Inbetriebnahme das Durchschlagen von Feststoff bis sich eine genügend dicke Filterkuchenschicht aufgebaut hat. Dann steigt mit fortschreitendem Aufbau des Filterkuchens der Differenzdruck an während die Filtratmenge langsam abnimmt. Die Dead End Filtration ist technologisch auf Partikeln über 1 μm beschränkt. Mit dem irreversiblen Festsetzen von porengängigen Partikeln in der Tiefe der Poren des Filtermaterials ist die Lebensdauer stark eingeschränkt. Dies geschieht umso schneller, je größer der Anteil von sub- μm -Partikeln ist.

Bei der klassischen Cross Flow Filtration (Querstromfiltration) eines fluiden Gemischs wird eine Querströmung mit einer hohen Geschwindigkeit, vorzugsweise von von 0,5 bis 8 m/s erzeugt, die entlang eines Filtermediums fließt. Die Überströmung erzeugt eine von der Strömungsgeschwindigkeit abhängige Scherspannungen über der festen Oberfläche des Filters. Diese konstante Scherspannung verringert den kontinuierlichen Aufbau eines Filterkuchens. Es stellt sich dann eine Gleichgewicht zwischen Kuchendicke und Filtratfluss ein.

Die vergleichsweise hohen Überströmungen bei der klassischen Cross Flow Filtration erfordern einen beträchtlichen energetischen Aufwand (abhängig vom Filtratfluss: 2 - 20 kWh/m³). Rohrleitungen und Pumpen müssen für diese

Überströmungen dimensioniert werden, weshalb auch der apparative Aufwand beträchtlich ist.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Trennverfahren zur dynamischen Cross Flow Filtration von Feststoff und flüssigen Siliciumverbindungen enthaltenden Gemischen.

Während bei gewöhnlichen Dead End Filtern die abzuscheidenden
10 Feststoffe als Filterkuchen gewonnen werden, kann in der Cross Flow Filtration aus fluiden Gemischen der Feststoff soweit aufkonzentriert werden, dass die Suspension noch pumpbar ist. Das Filtrat ist frei von Feststoffen, die Abscheidung der Feststoffpartikel ist vollständig. Im Gegensatz zu statischen
15 Filtrationstechniken sind dynamische Cross-Flow-Filtrationssysteme in der Lage, Flüssigkeiten mit hohen Trübstoffgehalten zu klären.

Bei der dynamischen Cross Flow Filtration wird der klassische
20 Cross Flow Effekt durch das Rotieren von Filterscheiben erzeugt. Damit werden einerseits große Umpumpmengen vermieden, was den Pumpenverschleiß deutlich reduziert, andererseits wird bei diesem Verfahren der Filtratsdruck von der Überströmung vollständig entkoppelt. Der Energieaufwand wird hauptsächlich
25 durch die Antriebsleistung zum Rotieren der Filtrationsscheiben bestimmt. Die Abscheidung der Feststoffpartikel erfolgt auf der Oberfläche der sich rotierenden Filterscheiben.

Durch den Einsatz von speziellen Filterscheiben für die
30 dynamische Cross Flow Filtration können Feststoffe aus fluiden Gemischen bis zu einer Teilchengrösse im Nanometerbereich abgetrennt werden.

Durchsatz und Standzeit der dynamischen Cross Flow Filtration sind im Gegensatz zur Dead End Filtration nahezu unbegrenzt. Der Filterwiderstand bleibt nach der Einstellung des
5 Gleichgewichtes nahezu konstant.

Mit der Einstellung der Feststoffkonzentration im Retentat, der von den Filterscheiben zurückgehaltenen feststoffhaltigen Flüssigkeit, kann sich die Aufarbeitung des Retentats
10 unmittelbar anschließen. Durch den konstanten Filterwiderstand werden bei gleichem Durchsatz kleinere Filterflächen benötigt, als bei der Dead End Filtration.

Es sind konstante Betriebsbedingungen bei vollständiger Abscheidung der Feststoffe erreichbar. Es fällt ein
15 kontinuierlicher Retentatstrom mit konstanter Zusammensetzung an. Ein Filterkuchenaufbau wird durch den Scheibenabstand und den Fliehkräften der Rotation reduziert. Damit bleibt der Filterwiderstand über lange Zeit konstant.

20 Die Feststoffe verbleiben aufkonzentriert im Retentat. Dabei kann der Feststoffanteil durch den kontinuierlichen Abzug des Retentats konstant eingestellt werden. Diese Einstellung ist hilfreich, um den nächsten Verarbeitungsschritt der Aufarbeitung der feststoffhaltigen Gemische optimal zu
25 gestalten.

Vorzugsweise sind die flüssigen Siliciumverbindungen und feststoffhaltigen Gemische die als Rohsilan bezeichneten Produktgemische aus der Herstellung von Methylchlorsilanen nach
30 Müller - Rochow und der Chlorsilanherstellung. Die Organosiliciumverbindungen sind vorzugsweise Methylchlorsilane, Oligosilane, Carbosilane, Siloxane und hochsiedende

Crackprodukte davon. Die feststoffhaltigen Gemische können auch Methylchlorid enthalten.

Das Rohsilan hat vorzugsweise hat eine Feststoffkonzentration
5 von mindestens 0,1 % und höchstens 3 %.

Bevorzugt werden keramische Filterscheiben, Filterscheiben aus Polymerwerkstoff oder insbesondere aus einer Kombination aus Polymerwerkstoff und Keramik eingesetzt.

10

Der Differenzdruck bei der dynamischen Cross Flow Filtration beträgt vorzugsweise mindestens 0,1 bar, besonders bevorzugt mindestens 0,5 bar und vorzugsweise höchstens 10 bar, besonders bevorzugt höchstens 5 bar, insbesondere höchstens 3 bar.

15

Die Temperatur bei der dynamischen Cross Flow Filtration beträgt vorzugsweise mindestens 0 °C, besonders bevorzugt mindestens 10 °C und vorzugsweise höchstens 80 °C , insbesondere höchstens 50 °C.

20

Vorzugsweise werden bei der dynamischen Cross Flow Filtration mindestens zwei rotierende Achsen mit jeweils 2 bis 100 rotierenden Filterscheiben eingesetzt.

25 Die Filterscheiben weisen vorzugsweise eine Geschwindigkeit von mindestens 100 RPM, besonders bevorzugt mindestens 300 RPM und vorzugsweise höchstens 2000 RPM, insbesondere höchstens 1000 RPM auf.

30 Die Porenweite des Filtermaterials beträgt vorzugsweise mindestens 7 nm, insbesondere mindestens 50 nm und maximal 1000 nm.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen
5 20°C.

Beispiel 1: Dead End Filtration von Rohsilan (nicht erfindungsgemäss)

Zur Filtration von Rohsilan wurde, dem Stand der Technik
10 entsprechend, die Dead End Filtrationstechnologie verwendet. In dem Vergleichsbeispiel wurde ein Modul aus Carbo SV- Material getestet. Die Porenweite des Materials betrug 7 - 10µm. Die Filterfläche betrug 0,11 m². Der Differenzdruck wurde auf 1,8 bar eingestellt. Die Feststoffkonzentration im Feed betrug 0,36
15 %. Zu Versuchsbeginn betrug der Durchsatz 123 kg/h. Mit fortschreitender Versuchsdauer fiel der Durchsatz durch den Filterkuchenaufbau. Nach 45 min wurden 52 kg/h erreicht. Der Filter mußte rückgespült werden. Der Gesamtdurchsatz betrug 77 kg. Der Feststoffgehalt im Filtrat betrug 0,06%.

Beispiel 2: Dynamische Cross Flow Filtration von Rohsilan

Es wurde eine dynamische Cross Flow Apparatur zur Filtration von Rohsilan verwendet. Das Rohsilan (Feed) hatte eine Feststoffkonzentration von 0,4 %. Der Apparat bestand aus zwei
25 rotierenden Achsen, welche jeweils mit drei Filterscheiben bestückt waren. Die Porenweite des Filtermaterials betrug 200 nm. Die Keramikscheiben liefen mit einer Geschwindigkeit von 600 RPM. Die Filterfläche betrug insgesamt 0,21 m². Die Anlage wurde mit einem Differenzdruck von 1 bar konstant betrieben.
30 Nach 2,5 h stellte sich ein stationärer Zustand ein. Die Feedmenge betrug 130 kg/h und die Permeatmenge 110 kg/h. Die Anlage wurde weitere 12 h kontinuierlich betrieben. In dieser

Zeit haben sich die Mengenströme und Drücke nicht verändert. Es wurde eine Gesamtfeedmenge von 1890 kg filtriert. Die Feststoffkonzentration im Retentat betrug 10,8 %. Das Permeat enthielt noch 0,02 % Feststoffe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur dynamischen Cross Flow Filtration von
Feststoff und flüssigen Siliciumverbindungen enthaltenden
5 Gemischen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Produktgemische der
Herstellung von Methylchlorsilanen nach Müller - Rochow
filtriert werden.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Produktgemische aus der
Chlorsilanherstellung filtriert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem keramische
15 Filterscheiben eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem Filterscheiben aus
Polymerwerkstoffen eingesetzt werden.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem Filterscheiben aus
einer Kombination aus Polymerwerkstoff und Keramik
eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem der Differenzdruck
25 0,5 bar bis 5 bar beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Porenweite des
Filtermaterials 7 bis 1000 nm beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/051020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F7/20 B01D61/14
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 18 483 C1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 18 April 2002 (2002-04-18) paragraph [0031] -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2011

Date of mailing of the international search report

11/03/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, Bert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/051020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 10118483	C1	18-04-2002	CN 1382690 A	04-12-2002
			EP 1249453 A1	16-10-2002
			JP 3759721 B2	29-03-2006
			JP 2003012318 A	15-01-2003
			US 2002151737 A1	17-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/051020

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F7/20 B01D61/14
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 18 483 C1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 18. April 2002 (2002-04-18) Absatz [0031] -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, Bert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/051020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10118483 C1	18-04-2002	CN 1382690 A	04-12-2002
		EP 1249453 A1	16-10-2002
		JP 3759721 B2	29-03-2006
		JP 2003012318 A	15-01-2003
		US 2002151737 A1	17-10-2002
