



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 142 886

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int.Cl.³

(11)	142 886	(44)	16.07.80	3(51)	C 07 F 7/12
(21)	AP C 07 F / 212 164	(22)	11.04.79		
(31)	P 28 15 978.6	(32)	13.04.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Seiler, Claus-Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Vahlensieck,
Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) Dynamit Nobel AG, Troisdorf, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Äthylsilanen

(57) Ziel ist die Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens, mit dem gute Ausbeuten erzielt und die Bildung von Telomerisationsprodukten vermieden wird. Erfindungsgemäß wird Vinylchlorid mit Hydrogensilanen in Gegenwart eines Platin- oder Palladium-Katalysators bei einem Druck von mindestens 5 bar, insbesondere zwischen 8 und 25 bar umgesetzt. Der Katalysator befindet sich auf einem Trägermaterial, das oberhalb des am Sieden gehaltenen Reaktandengemisches zwischen diesem und einer Kühlvorrichtung angeordnet ist und mit dem Kondensat des Reaktandengemisches aus der Kühlvorrichtung berieselbt wird. Erfindungsgemäß wird das Reaktandengemisch am Sieden gehalten und die von diesem aufsteigenden Dämpfe gelangen unter Umgehung des Katalysatorbettes in die Kühlvorrichtung.

Berlin, d. 9.8.1979
AP COTF/212 164
55 093 12

Verfahren zur Herstellung von Äthylsilanen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Äthylsilanen, bei dem als Ausgangsprodukte Hydrogensilane und Vinylchlorid eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Äthylchlorsilanen erfolgte bisher auf verschiedene Weise. So lässt sich z.B. Äthyltrichlorsilan dadurch herstellen, daß man Äthylen mit Trichlorsilan in stöchiometrischen Mengen oder auch in nichtstöchiometrischen Mengen zugunsten der einen oder anderen Komponente unter Druck und bei erhöhter Temperatur kontinuierlich oder diskontinuierlich miteinander zur Umsetzung bringt. Bei dieser Verfahrensweise entstehen immer neben der Hauptkomponente Äthyltrichlorsilan noch mehr oder weniger große Mengen an Nebenprodukten wie Butyl-, Hexyl- und Octyltrichlorsilan. Die Entstehung dieser Nebenprodukte beruht auf den unter den Reaktionsbedingungen erfolgenden Di- und Trimerisierungen des Äthylen. Außerdem ist es bei dieser Verfahrensweise schwierig, auch bei Anwendung von stöchiometrischem Unterschluß an Äthylen einen 100 %igen Umsatz an dieser Komponente zu erzielen.

212 164

- 2 -

Berlin, d. 9.8.1979

AP COTF/212 164

55 093 12

Weiterhin ist es bekannt, Äthylsilane durch katalytische Umsetzung von Äthylen mit Hydrogensilanen in Gegenwart von Platin- oder Rhodiumkatalysatoren herzustellen. Bei dieser als Additionsreaktion bekannten Umsetzung leitet man z.B. bei der Herstellung von Äthyltrichlorsilanen Äthylen durch Trichlorsilan oder durch Gemische von Trichlorsilan und höhersiedenden inerten Komponenten, wie z.B. Hexachlordisloxan, in Gegenwart von Hexachlorplatinsäure oder Platin auf Aktivkohle. Auch bei diesen Verfahren treten die gleichen Nebenproduktprobleme wie bei der oben genannten Drucksynthese auf. Nachteilig wirkt sich bei dieser Verfahrensweise auch aus, daß das Äthylen nicht vollständig umgesetzt wird, so daß zusätzliche apparative Aufwendungen nötig sind, die nicht umgesetzten Äthylenanteile im Kreislauf zu führen und einer Wiederverwertung zuzuführen. Weiterhin bereitet es Schwierigkeiten beim Nachlassen der Katalysatoraktivität diese zu reproduzieren.

Zur Umgehung der genannten Nachteile bei der Additionsreaktion ist auch schon vorgeschlagen worden, Äthyltrichlorsilan folgendermaßen herzustellen: In einem Auffanggefäß wird Trichlorsilan am Sieden gehalten; die aufsteigenden Si HCl₃-Dämpfe werden unter Umgehung eines Platin-Aktivkohle enthaltenden Katalysatorbettes zu einem Kondensator geführt, wo sie kondensiert werden. Das erhaltene Kondensat wird zusammen mit parallel dazu eingespeistem Äthylen durch das Katalysatorbett über eine Schleuse in das siedende Trichlorsilangemisch zurückgeführt. Die mit dieser Verfahrensweise erzielten Ausbeuten liegen zwar bereits im unteren Bereich der 90-%-Skala, jedoch ist diese Verfahrensweise aber immer

- 3 -

Berlin, d. 9.8.1979
AP COTF/212 164
55 093 12

noch mit dem Problem der destillativen Abtrennung von Telomerisationsprodukten (Butyltrichlorsilan, Hexyltrichlorsilan) behaftet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens, mit dem Äthylsilane in hoher Ausbeute hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Äthylsilane so herzustellen, daß keine höheren Alkylsilane entstehen und die eingesetzten Ausgangsprodukte möglichst quantitativ umgesetzt werden.

In Erfüllung dieser Aufgabe wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Äthylsilanen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Vinylchlorid mit Hydrogensilanen in Gegenwart eines Platin- oder Palladiumkatalysators bei einem Druck von mindestens 5 bar umsetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß man den Katalysator nicht in dem Reaktionsgemisch suspendiert, sondern oberhalb von diesem so anordnet, daß er sich zwischen diesem und einer Kühlvorrichtung befindet. In dieser Kühlvorrichtung werden die Dämpfe des am Sieden gehaltenen Reaktionsgemisches kondensiert und das Kondensat rieselt dann durch den Katalysator hindurch wieder in das siedende Reaktionsgemisch. Geeignete Durchführungsformen dieser Verfahrensweise sind in der DE-PS 20 12 229 beschrieben.

- 4 -

Berlin, d. 9. 8. 1979

AP C07F/212 164

55 093 12

Eine besonders geeignete Durchführungsform dieser Verfahrensweise besteht darin, daß die aufsteigenden Dämpfe des Reaktandengemisches unter Umgehung des Katalysators in die Kühlvorrichtung gelangen; dort kondensieren sie und rieseln dann von oben über geeignete Zuleitungsvorrichtungen, wie z.B. Verteilerböden, auf den Katalysator und weiter über geeignete Schleusen in das am Sieden gehaltene Reaktanden-gemisch.

Es wird zwar in der DE-PS 20 12 229 auch angegeben, daß man bei der dort beschriebenen Verfahrensweise auch Vinylchlorid als olefinische Ausgangskomponente einsetzen kann. Das dort beschriebene Verfahren bezieht sich jedoch auf die an sich bekannte Additionsreaktion, bei der die olefinische Komponente ohne Zersetzung oder Abspaltung von Substituenten an das Hydrogensilan addiert wird (vgl. DE-PS 10 69 148). In Analogie zur Bildung von γ -Chlorpropyltrichlorsilan aus Trichlorsilan und Allylchlorid hätte man auch hier erwarten müssen, daß die Umsetzung zwischen Trichlorsilan und Vinylchlorid zu einer entsprechenden Addition des Vinylchlorides an das Trichlorsilan unter Bildung von 1-Chloräthyltrichlorsilan bzw. 2-Chloräthyltrichlorsilan oder beidem führt. Beide Verbindungen sind als stabile Verbindungen bekannt und können auf anderem Wege hergestellt werden. Es überrascht um so mehr, daß beim Arbeiten unter Druck besonders bei der bevorzugten Arbeitsweise ein nahezu totaler Umsatz des eingespeisten Vinylchlorids zu Äthyltrichlorsilan erfolgt.

- 5 -

Berlin, d. 9.8.1979
AP C07F/212 164
55 093 12

Da erfindungsgemäß unter Überdruck gearbeitet wird, wird der Überdruck zweckmäßig durch entsprechende Erhöhung der Temperatur des Systems erreicht. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Kondensationsstelle nicht zu weit unterhalb des Siedepunktes des Systems bei vorgegebenem Druck liegt, da sonst der gewünschte Systemdruck zusammenfällt.

Bei der bevorzugten Arbeitsweise, bei der die Dämpfe des Reaktandengemisches unter Umgehung des Katalysators in die Kühlzone gelangen, ist durch geeignete apparative Maßnahmen ein Aufsteigen der Dämpfe durch den Katalysator zu verhindern. Dem Fachmann sind solche Gaschleusen bekannt. Eine mögliche Durchführungsform ist z.B. ein Syphon; jedoch sind auch andere Gasabsperrventile einsetzbar, die zwischen das Auffanggefäß und dem Katalysator angeordnet werden.

Der Katalysator befindet sich zweckmäßerweise auf einem geeigneten Trägermaterial, besonders wenn er oberhalb des Reaktandengemisches angeordnet ist. Als Trägermaterial eignet sich z.B. Aktivkohle oder Al_2O_3 . Die Katalysatoren können sowohl in metallischer Form als auch in Verbindungen (z.B. $\text{H}_2\text{Pt Cl}_6$) eingesetzt werden. Besondere Wirksamkeit zeigen auch Komplexverbindungen dieser Metalle, wie sie z.B. in der DE-AS 12 71 712 oder DE-PS 19 37 904 beschrieben sind.

Im allgemeinen werden sowohl die Hydrogensilane als auch das Vinylchlorid in dem Auffanggefäß vorgelegt und dann zum Sieden erhitzt. Man kann aber auch zuerst das Hydrogensilan vorlegen und dieses unter dem gewünschten Druck zum Sieden

- 6 -

Berlin, d. 9.8.1979
AP C07F/212 164
55 093 12

bringen und dann erst das Vinylchlorid hinzudosieren.

Der Druck soll erfindungsgemäß mindestens 5 bar betragen. Die obere Grenze soll aus verfahrenstechnischen Gründen bei etwa 25 bar liegen; jedoch ist es prinzipiell auch möglich, die erfindungsgemäße Reaktion bei höheren Drücken durchzuführen. Der bevorzugte Druckbereich liegt also zwischen 8 und 25 bar.

Das Ende der Reaktion ist daran erkennbar, daß das Reaktanden gemisch bei konstanter Temperatur siedet und weiterhin daran, daß der Katalysator beim Durchrieseln des Kondensats sich nicht mehr erwärmt.

Als Hydrogensilan wird bevorzugt Trichlorsilan eingesetzt. Die Reaktion läßt sich jedoch auch mit Alkylhydrogenhalogen-silananen der allgemeinen Formel $H\ Si\ R_p\ X_{3-p}$ durchführen, in der R für einen Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen steht, X ein Halogenatom, vorzugsweise Br oder Cl oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und p Werte zwischen 0 und 2 annehmen kann. Das Hydrogensilan soll zweckmäßigerweise im Überschuß vorliegen. Bevorzugt werden pro Mol Vinylchlorid 2 bis 2,5 Mol Hydrogensilan eingesetzt.

Weitere Beispiele für Hydrogensilane, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Dichlorsilan, Methylhydrogen-dichlorsilan, Dimethylhydrogenchlorsilan, Äthylhydrogen-dichlorsilan, Trimethoxisilan, Triäthoxisilan und Diäthoxy-hydrogensilan.

- 7 -

Berlin, d. 9.8.1979
AP C07F/212 164
55 093 12Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einen 10-Liter Stahlautoklaven werden 20 Mol (2,7 kg) Trichlorsilan vorgelegt. Nach Verschluß des Autoklaven werden aus einer Äthylengefüllten Stahlflasche 18 Mol (504 g) Äthylen eingedrückt.

Der so gefüllte Autoklav wird auf 325 °C im Verlauf von zwei Stunden aufgeheizt, etwa 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und daran anschließend abgekühlt. Das Rohprodukt wird erst gaschromatographisch untersucht, anschließend destillativ aufgearbeitet. Neben einem Restgehalt an Äthylen von ca. zwei Flächen % wird ein Verhältnis der Flächen von Äthyltrichlorsilan : Butyltrichlorsilan : Hexyltrichlorsilan = 85 : 12 : 3 festgestellt.

Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes ergab 1875 g Äthyltrichlorsilan, was einer Ausbeute von 63,7 %, bezogen auf eingesetztes Äthylen, entspricht.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Ein 2-Liter Dreihalskolben wird in eine Heizhaube eingesetzt. Auf den einen der äußeren Stutzen wird ein Intensivkühler aufgesetzt, in den anderen wird ein Gaseinleitungsrohr eingesetzt, das bis auf den Boden des Kolbens reicht

Berlin, d. 9.8.1979
AP C07F/212 164
55 093 12

und an seinem Ende in einen Frittenboden zur Gasfeinverteilung einmündet. Der mittlere Stutzen wird mit einem Stopfen verschlossen. In den Kolben werden 10 Mol (1000 g) Trichlorsilan zusammen mit 1,5 g Platinchlorwasserstoffsäure vorgelegt; nachdem der Intensivkühler an ein Kältesolenetz von -38 °C angeschlossen ist, wird der Kolbeninhalt zum Sieden gebracht. Aus einer Äthylenflasche wird über ein Feinregulierventil mit der Zugabe von Äthylen begonnen. Nach 37 Stunden sind ca. 10 Mol (280 g) Äthylen durch den platinhaltigen Sumpf geperlt.

Die Umsetzung wird an dieser Stelle abgebrochen und das Reaktionsprodukt einer gaschromatographischen Untersuchung unterworfen. Ein Restgehalt an Äthylen konnte nicht festgestellt werden; das Verhältnis der Flächen von Äthyltrichlorsilan : Butyltrichlorsilan : Hexyltrichlorsilan ergab sich zu 85 : 35 : 1.

Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes ergaben 277 g Äthyltrichlorsilan und ein Sumpfprodukt, das im wesentlichen nur aus Butyltrichlorsilan bestand (ca. 126 g).

Es ergibt sich daraus, daß nur etwa 32 % des eindosierten Äthylens umgesetzt wurden und der Rest gasförmig entwichen ist.

Die auf Äthylen-Einsatz bezogene Ausbeute an Äthyltrichlorsilan betrug 17 %.

- 9 -

Berlin, d. 9.8.1979
AP COTF/212 164
55 093 12Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Aus Stahl wird eine Apparatur folgender Konstruktion aufgebaut:

Von einer Stahlblase (ca. 10 Liter Inhalt, beheizbar im Dampf über Einsatzheizer) führt eine Stahlleitung in den Unterteil eines über der Blase befindlichen Röhrenkühlers (Oberfläche ca. $0,6 \text{ m}^2$). Aus dem Unterteil des Kühlers führt eine Leitung abwärts auf ein Stahlrohr ($\varnothing = 80 \text{ mm}$), in dem sich 1000 ml eines Platin-Aktivkohle-Katalysators befinden ($\varnothing = 2,3 \text{ mm}$, Länge = 5 m). Platin-Gehalt = 1 %, Schüttgewicht = 0,45 g/cm³.

Aus dem Boden des den Katalysator enthaltenden Rohres führt ein zum Syphon gebogenes Rohr ($\varnothing = 12 \text{ mm}$) zurück in den Blasendeckel. Die Blase selbst ist mit einem Manometer und einer Temperaturanzeige ausgestattet. Eine Temperaturmeßstelle befindet sich ebenfalls im Mittelteil der Katalysatorschüttung. Der Kühler wird mit Wasser als Kühlmedium betrieben, das zu Beginn des Versuchs noch abgestellt ist.

In die Blase werden 40 Mol (5410 g) Trichlorsilan vorgelegt. Durch Aufgabe von Dampf auf die Schlangen des Einsatzheizers wird das System auf einen Druck von 10 bis 12 bar gebracht. Die dazu gehörige Blasentemperatur beträgt ca. 110 bis 120 °C. Durch vorsichtiges Öffnen der Wasserzufuhr zum Röhrenkühler oberhalb der Blase wird für Kondensation der Trichlorsilan-Dämpfe und damit für Berieselung des Aktivkohle-Katalysatorbettes gesorgt. Im Verlauf von 1 Stunde werden 20 Mol (560 g) Äthylen in das System eingeführt,

Berlin, d. 9. 8. 1979
AP C07F/212 164
55 093 12

Der Beginn der Reaktion wird signalisiert durch einen Temperaturanstieg an der im Katalysatorbett gelegenen Meßstelle. Das Ende deutet sich durch entsprechenden Temperaturrückgang an. Nach Abklingenlassen der Temperatur im Katalysatorbett wird das Reaktionsprodukt abgelassen.

Die gaschromatographische Untersuchung ergibt ein Verhältnis der Flächen von Äthyltrichlorsilan : Butyltrichlorsilan = 92 : 4.

Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes erbringt eine Äthyltrichlorsilan-Menge von 3008 g (18,4), was einer auf Äthylen-Einsatz bezogenen Ausbeute von ca. 92 % entspricht. 8 % des eingesetzten Äthylens wurden zur Bildung von Butyltrichlorsilan verbraucht.

Beispiel 4

In die in Beispiel 3 beschriebene Anlage werden 40 Mol (5410 g) Trichlorsilan vorgelegt. Sie wird in der dort beschriebenen Weise in Betrieb genommen (Betriebsdruck: ca. 10 bis 12 bar, Betriebstemperatur: ca. 110 bis 120 °C). Im Verlauf einer halben Stunde werden 19,8 Mol Vinylchlorid (1237 g) in das System eingespeist. Reaktionsbeginn und Reaktionsende werden durch entsprechenden Temperaturanstieg und Wiederabfall der Katalysatorbett-Temperatur erkannt.

Berlin, d. 9.8.1979
AP C07F/212 164
55 093 12

Nach totalem Abklingenlassen der Temperatur im Katalysatorbett wird das Reaktionsprodukt abgelassen. Die gaschromatographische Untersuchung ergibt, daß im Rohprodukt keine Vinylchloridreste mehr nachweisbar sind. Außer Äthyltrichlorsilan werden keine anderen Alkylsilan-Nebenprodukte festgestellt.

Die destillative Aufarbeitung des Rohrproduktes erbringt 3205 g (19,6 Mol) Äthyltrichlorsilan. Die Ausbeute beträgt also 99 %, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid.

Beispiel 5

In die in Beispiel 3 beschriebene Anlage werden 40 Mol (4600 g) Methylhydrogendichlorsilan vorgelegt. Die Anlage wird wie in der unter Beispiel 3 beschriebenen Weise in Betrieb genommen. (Betriebsdruck: 9 bis 11 bar, Betriebstemperatur: 110 bis 120 °C).

Im Verlauf einer Stunde werden 19,8 Mol (1237 g) Vinylchlorid in das System eingespeist.

Reaktionsbeginn und Reaktionsende werden wiederum durch entsprechenden Anstieg bzw. Wiederabfall der Katalysatorbett-Temperatur erfaßt.

Nach totalem Abklingen der Temperatur im Katalysatorbett wird das Reaktionsprodukt abgelassen. Die gaschromatographische Untersuchung ergibt, daß im Rohprodukt wiederum keine Vinylchloridreste nachweisbar sind. Außer Äthylmethyl-dichlorsilan werden keine anderen Äthylsilan-Nebenprodukte festgestellt.

212 164

- 12 -

Berlin, d. 9.8.1979

AP C07F/212 164

55 093 12

Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes ergibt
2789 g (19,5 Mol) Methyläthyldichlorsilan und damit eine
Ausbeute von 98,5 %, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid.

- 13 -

Berlin, d. 9.8.1979
AP C07F/212 164
55 093 12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Äthylsilanen, gekennzeichnet dadurch, daß man Vinylchlorid mit Hydrogensilanen in Gegenwart eines Platin- oder Palladium-Katalysators bei einem Druck von mindestens 5 bar umsetzt.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umsetzung bei einem Druck zwischen 8 und 25 bar durchführt.
3. Verfahren gemäß Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß sich der Katalysator auf einem Trägermaterial befindet, das oberhalb des am Sieden gehaltenen Reaktandengemisches zwischen diesem und einer Kühlvorrichtung angeordnet ist und mit dem Kondensat des Reaktandengemisches aus der Kühlvorrichtung berieselt wird.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktandengemisch am Sieden gehalten wird und die von diesem aufsteigenden Dämpfe unter Umgehung des Katalysatorbettes in die Kühlvorrichtung gelangen.