



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 22 921 T2** 2005.03.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 881 248 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 77/06**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 22 921.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 304 229.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.05.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.12.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.03.2005**

(30) Unionspriorität:

15444897 28.05.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**Nakayama, Hiroshi, Annaka-shi, Gunma-ken, JP;
Ida, Naoyuki, Annaka-shi, Gunma-ken, JP;
Kobayashi, Hiroyuki, Annaka-shi, Gunma-ken, JP;
Satoh, Yukinori, Annaka-shi, Gunma-ken, JP;
Shirota, Yoshihiro, Annaka-shi, Gunma-ken, JP;
Furuya, Masaaki, Annaka-shi, Gunma-ken, JP**

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(54) Bezeichnung: **Kontinuierliche Hydrolyse von organochlorosilane**

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 eingelegt, 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

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilan und genauer gesagt ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilan, das die Schritte der Zufuhr von Organochlorsilan einer ersten Hydrolysestufe, wobei in jeder Stufe der Gehalt eines Chlorwasserstoff-hältigen wässrigen Mediums konstant gehalten wird, und der Zufuhr einer Menge Wasser, die der durch die Reaktion der letzten Stufe verbrauchten Menge entspricht, umfasst.

[0002] Verschiedene Siliconprodukte, wie beispielsweise Siliconöl und Siliconkautschuk, werden aus Diorganohydrolysat-Zwischenprodukten hergestellt, die durch Hydrolyse und Polykondensation von Diorganodichlorsilan hergestellt werden. Bei diesem Verfahren müssen, da die Qualität von Siliconprodukten direkt von der Hydrolysereaktion abhängt, Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung auf die physikalischen Eigenschaften und das Stadium des Hydrolysats sowie auf die Stabilität des Ablaufs achten. Wenn beispielsweise der Anteil eines linearen Polysiloxans mit hohem Molekulargewicht zunimmt, steigt auch die Last für Phasentrennung und Überführung. Daher ist es, um einen stabilen Ablauf zu erreichen, wünschenswert, zyklische Polysiloxane in relativ hoher Ausbeute herzustellen.

[0003] Die obige Reaktion erzeugt Chlorwasserstoff als Nebenprodukt. Da Chlorwasserstoff ein wertvolles Rohmaterial für die Synthese von Methylchlorid ist, ist es auch wichtig, eine gute Gewinnungsrate an Chlorwasserstoff zu erreichen.

[0004] In Anbetracht dieser Probleme haben Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung an der Entwicklung industriell vorteilhafterer Verfahren gearbeitet.

[0005] Die USP 2.758.124 offenbart beispielsweise ein Verfahren zur kontinuierlichen Zufuhr von Organochlorsilan und Salzsäure in einen Reaktor, wodurch lineare und zyklische Polysiloxane und eine wässrige Chlorwasserstofflösung mit einer Konzentration von 25 bis 36 Gew.-% gebildet werden. Die so gebildete wässrige Chlorwasserstofflösung wird destilliert und in ein Chlorwasserstoff-Wasser-Azeotrop mit einer Chlorwasserstoffkonzentration von 21 Gew.-% und wasserfreien Chlorwasserstoff zur Wiederverwendung aufgetrennt. Gemäß diesem Verfahren wird ein lineares oder zyklisches Polysiloxan mit einer Hydroxygruppe an einem Ende als Produkt erhalten, wodurch die Mengen an terminalen Cl-Gruppen und restlichem Chlorwasserstoff gleichzeitig mit dem Polysiloxanprodukt verringert werden können. Dieses Verfahren ist jedoch vom Standpunkt der Energie gesehen von Nachteil, weil ein Destillationsvorgang zur Gewinnung des Chlorwasserstoffs durchgeführt wird. Da eine beträchtliche Menge Organopoly-

siloxan in der gewonnenen wässrigen Chlorwasserstofflösung gelöst wird, müssen die darauf folgenden Schritte Waschschritte umfassen, wodurch das Verfahren komplizierter wird. Ein kontinuierlicher Vorgang wird manchmal aufgrund der Ablagerung von Kesselstein unterbrochen.

[0006] Um diese Nachteile zu überwinden, offenbart die USP 4.382.145 ein Verfahren zur Hydrolyse von Organochlorsilan unter Verwendung einer wässrigen Salzsäurelösung, die zumindest 35 Gew.-% Chlorwasserstoff enthält, als Quelle von Wasser für die Organochlorsilan-Hydrolyse, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um ein Molverhältnis zwischen Wasser und Organochlorsilan von etwa 10 bis etwa 30 bereitzustellen. Dieses Verfahren ergibt ein Polysiloxangemisch, wasserfreien Chlorwasserstoff und ein wässriges Medium, das eine gesättigte Menge an Chlorwasserstoff enthält, wobei der Großteil der Energie, der für die Gewinnung von Chlorwasserstoff erforderlich ist, gespart wird. Wenn jedoch das wässrige Medium, das eine gesättigte Menge Chlorwasserstoff enthält, verwendet wird, verbleiben die terminalen Cl-Gruppen und der restliche Chlorwasserstoff im Organopolysiloxangemisch, was zu einem beträchtlichen Reaktivitätsverlust führt.

[0007] Der Reaktivitätsrückgang macht nicht nur die darauf folgenden Schritte schwierig, sondern führt auch zu einem bedeutenden Rückgang der Phasentrennung zwischen dem Polysiloxanprodukt und dem wässrigen Medium, das Chlorwasserstoff enthält, wodurch die Menge der Phasentrennung und der Überführung erhöht wird. Außerdem geht, da terminale Cl-Gruppen oder Chlorwasserstoff, die im Organopolysiloxan verblieben sind, im darauf folgenden Schritt gewaschen werden, eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoff zusammen mit der Waschflüssigkeit verloren.

[0008] Die USP 4.609.751 offenbart ein Verfahren zur Hydrolyse von Organochlorsilan in im Wesentlichen stöchiometrischer Äquivalenz von Wasser. Dieses Verfahren ist vom Standpunkt der Energie gesehen von Vorteil, da wasserfreier Chlorwasserstoff leicht erhalten werden kann. Dieses Verfahren ist jedoch bei der Phasentrennung und effektiven Nutzung von Chlorwasserstoff wie in vorhergehenden Verfahren von Nachteil.

[0009] Die USP 5.476.916 offenbart ein Verfahren zur Durchführung der Hydrolyse von Alkylchlorsilan in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird Alkylchlorsilan in einer wässrigen Salzsäure mit Wasser umgesetzt, um wasserfreien Chlorwasserstoff und Polysiloxane herzustellen. In der zweiten Stufe wird Wasser als Dampf zugeführt, um den Chlorgehalt der Polysiloxane zu verringern. Da eine große Menge Wasser als Dampf in das Reaktionssystem zugeführt werden muss, ist eine übermäßige große Menge Energie not-

wendig, und das System wird komplex. Die Untersuchungen zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilanen werden daher weitergeführt, in der Hoffnung, Verfahren zu finden, mit denen Energie gespart werden kann und stabile Arbeitsabläufe durchgeführt werden können.

[0010] Das Chlorwasserstoff-hältige wässrige Medium, das aus dem Hydrolyseschritt von Diorganodichlorsilan resultiert, enthält Siloxan, das im wässrigen Medium teilweise gelöst und teilweise dispergiert vorhanden ist, und, je nach der Chlorwasserstoffkonzentration, eine Konzentration von einigen Dutzend ppm bis etwa 10.000 ppm aufweist. Das macht die Wiederverwendung des Chlorwasserstoff-hältigen wässrigen Mediums schwieriger und führt zu Siloxanverlust. Wenn das wässrige Medium nach einer Abwasserbehandlung, einschließlich eines Neutralisationsschritts mit einer Alkalilösung, abgelassen wird, ist eine große Menge Alkali notwendig, die Verhinderung des Abflusses von Siloxan ist sehr schwierig, und auch die Auswirkungen auf die Umwelt sind schwerwiegend.

[0011] Daher besteht eine industriell wichtige Aufgabe in der Durchführung einer Hydrolyse von Organochlorsilan auf energiesparende Weise, während die physikalischen Eigenschaften des Hydrolysats und ein stabiler Ablauf aufrechterhalten werden, sowie in der Gewinnung von soviel des im Reaktionssystem als wasserfreier Chlorwasserstoff gebildeten Chlorwasserstoffs wie möglich.

[0012] Das allgemeine Ziel hierin besteht in der Bereitstellung eines neuen und nützlichen mehrstufigen Verfahrens zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilan, wobei Organochlorsilan zur ersten Hydrolysestufe zugeführt wird. Die Erfinder haben herausgefunden, dass es durch die Aufrechterhaltung der Menge des Chlorwasserstoff-hältigen wässrigen Mediums in jeder Stufe und die Zufuhr einer Menge Wasser in das System, die der durch die Reaktion verbrauchten Menge entspricht, möglich wird, die physikalischen Eigenschaften eines Hydrolysats und einen stabilen Ablauf aufrechtzuerhalten, um, falls gewünscht, viel oder im Wesentlichen die gesamte Menge des im Reaktionssystem gebildeten Chlorwasserstoffs als wasserfreien Chlorwasserstoff zu gewinnen und, falls gewünscht, im Wesentlichen die gesamte Menge des in Phasentrennern abgetrennten wässrigen Mediums im Reaktionssystem zurückzubehalten.

[0013] Die Erfindung beschäftigt sich mit einem kommerziell vorteilhaften Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Alkylchlorsilan und insbesondere mit einem Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilan, das vom Standpunkt der Energie gesehen von Vorteil ist und ein Hydrolysat mit zufrieden stellenden physikalischen Eigenschaften

ten ergibt.

[0014] Gemäß vorliegender Erfindung wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilan zur Herstellung von Organopolysiloxan in einer Reaktion, die Wasser verbraucht und wasserfreies HCl erzeugt, bereitgestellt, und zwar unter Verwendung eines mehrstufigen Reaktionssystems mit drei oder mehr Stufen (a, b, ..., n) für einen Hydrolysereaktor (1) und einen Phasentrenner (2) zum Trennen des Hydrolysegemischs des jeweiligen Hydrolysereaktors (1) in eine Hydrolysatphase und eine wässrige HCl-Phase, worin:

Organochlorsilan in der ersten Stufe (a) als Ausgangsmaterial verwendet wird;
die in den einzelnen Stufen abgetrennten Hydrolysatphasen außer der letzten (n) zur weiteren Hydrolyse in die nächste Stufe weitergeleitet werden und die Hydrolysatphase der letzten Stufe (n) als Produkt gewonnen wird;

die in den einzelnen Stufen abgetrennten wässrigen HCl-Phasen in den Kreislauf zurückgeführt werden, damit sie erneut durch den Hydrolysereaktor (3) dieser Stufe strömen, wobei die rezirkulierenden wässrigen HCl-Phasen der darauf folgenden Stufen zunehmend geringere HCl-Konzentrationen aufweisen, und

der Wasserverbrauch in den Stufen des Reaktionssystems bei fortschreitender Hydrolysereaktion zunehmend kompensiert wird, und zwar durch

- die Überführung der abgetrennten wässrigen HCl-Phasen von jeder späteren Stufe zu den jeweiligen früheren Stufen, um das Wasser zu kompensieren, das in den jeweiligen früheren Stufen durch Hydrolyse verbraucht wird, so dass sich HCl zunehmend im stromauf liegenden Teil des Reaktionssystems ansammelt, wo es aus der ersten Stufe (a) in im Wesentlichen wasserfreier Form gewonnen wird,

- die Zufuhr von Wasser zum Reaktionssystem als Ganzes in einer Menge, die der Menge entspricht, die im gesamten Reaktionssystem verbraucht wird, wobei dieses Wasser in der letzten Stufe (n) zugeführt wird; wobei im Wesentlichen die gesamte Menge an HCl, die im mehrstufigen Reaktionssystem gebildet wird, bei fortschreitendem Verfahren in im Wesentlichen wasserfreier Form gewonnen wird und wobei im Wesentlichen die gesamte Menge der wässrigen Phase, die in den Trennern (2) abgetrennt wird, im Reaktionssystem zurückbehalten wird.

[0015] In ihren Versuchen haben die Erfinder herausgefunden, dass ein neutrales Polysiloxangemisch, das typischerweise eine Viskosität von 5 bis 15 mPa·s, eine Restchloridkonzentration von bis zu 100 ppm und einen Gehalt an zyklischem Siloxan von 55 bis 70% aufweist, unter Verwendung dieser Verfahren auf einheitliche Weise hergestellt werden kann.

[0016] Beim obigen Verfahren wird, wenn das in der ersten Stufe abgetrennte wässrige Medium eine bevorzugte Chlorwasserstoffkonzentration von 35 bis 45 Gew.-% aufweist, eine hohe Hydrolysegeschwindigkeit erreicht, und die physikalischen Eigenschaften des Siloxans sind stabil. Beträgt der Reaktionsdruck der ersten Stufe mehr als 0 bis 490 kPa (5,0 kp/cm²) und/oder die Reaktionstemperatur der ersten Stufe mehr als 35°C bis 90°C, kann die Chlorwasserstoffkonzentration des wässrigen Mediums leichter aufrechterhalten werden. Wenn das Reaktionssystem zumindest drei Stufen einer Hydrolysereaktion umfasst, wird die Chloridkonzentration im Produkt merkbar verringert, so dass das Organopolysiloxan bessere Qualität aufweist.

[0017] Der aus dem Reaktionssystem gewonnene wasserfreie Chlorwasserstoff kann direkt für die Synthese von Alkylchlorid verwendet werden.

KURZBESCHREIBUNG DER ABBILDUNGEN

[0018] Die einzige Figur, **Fig. 1**, zeigt ein Arbeitsschema eines Hydrolyseverfahrens und eines Geräts gemäß vorliegender Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0019] Beim Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilan gemäß vorliegender Erfindung wird ein Reaktionssystem verwendet, das mehrere Stufen einer Hydrolysereaktion umfasst. Jede Stufe umfasst einen Hydrolysereaktor zur Hydrolyse des Organochlorsilans in Wasser, um ein Hydrolysegemisch zu bilden, und einen Phasentrenner, um eine Phasentrennung des Hydrolysegemischs in ein Hydrolysat und ein Chlorwasserstoff-hältiges wässriges Medium durchzuführen. Das im Phasentrenner aufgetrennte wässrige Medium wird in den Hydrolysereaktor zurückgeführt. Das in einer Stufe erhaltene Hydrolysat wird zum Hydrolysereaktor der darauf folgenden Stufe weitergeleitet, um eine weitere Hydrolyse durchzuführen.

[0020] Der Hydrolyseschritt der einzelnen Stufen weist einen unabhängigen Kreislauf zur Rückführung des Chlorwasserstoff-hältigen wässrigen Mediums, das im Phasentrenner abgetrennt wird, in den Hydrolysereaktor derselben Stufe auf. Das Organochlorsilan wird zur ersten Stufe zugeführt. Das Polysiloxan-gemisch, das aus der Hydrolysereaktion resultiert, wird zur nachfolgenden Stufe zugeführt.

[0021] Das als Ausgangsreaktand verwendete Organochlorsilan kann das gleiche sein, das in herkömmlichen Organochlorsilan-Hydrolyseverfahren verwendet wird, und ist typischerweise ein Diorganodichlorsilan, wie z. B. Dimethyldichlorsilan. Die organischen Gruppen im Organochlorsilan sind nicht entscheidend, und einwertige Kohlenwasserstoffgrup-

pen, wie z. B. Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Aralkylgruppen, können verwendet werden. Ein Gemisch kann eingesetzt werden.

[0022] Wenn das in den einzelnen Stufen zirkulierende Chlorwasserstoff-hältige wässrige Medium verbraucht ist, wird das wässrige Medium einer darauf folgenden Stufe zu dieser Stufe zugeführt, wodurch die Menge des wässrigen Mediums in dieser Stufe vorzugsweise im Wesentlichen konstant gehalten wird und sich ein HCl-Nebenprodukt im stromauf liegenden Teil des Systems ansammelt. Außerdem wird durch die Zufuhr (im letzten Schritt) von Wasser in einer Menge, die der im gesamten Reaktionssystem verbrauchten Menge entspricht, die Menge des Wassers, die zum gesamten, mehrere Stufen umfassenden Reaktionssystem zugeführt wird, geregelt. Es gilt anzumerken, dass der Verbrauch des wässrigen Mediums sowohl den Verbrauch durch die Reaktion als auch den Verbrauch durch die Mitführung im Hydrolysat und gebildeten Gas umfasst. Der Verbrauch des wässrigen Mediums, wie er hierin verwendet wird, bezeichnet die Summe dieser Verbräuche.

[0023] **Fig. 1** zeigt ein Beispiel für ein Verfahren gemäß vorliegender Erfindung. Das in **Fig. 1** dargestellte Organochlorsilan-Hydrolyseverfahren ist ein Gegenstrom-Kontakthydrolyseverfahren, das aus n Stufen besteht. Die einzelnen Stufen umfassen einen Hydrolysereaktor **1a, 1b, ..., 1n** und einen Phasentrenner **2a, 2b, ..., 2n**. Diese Hydrolysereaktoren **1a, 1b, ..., 1n** und Phasentrenner **2a, 2b, ..., 2n** sind durch Zufuhrrohre **3a, 3b, ..., 3n** für die Zufuhr von Hydrolysegemischen von den Hydrolysereaktoren **1a, 1b, ..., 1n** zu den Phasentrennern **2a, 2b, ..., 2n** sowie durch Rückführrohre **4a, 4b, ..., 4n** für die Zirkulation und Rückführung des Chlorwasserstoff-hältigen wässrigen Mediums, das von den in die Phasentrenner **2a, 2b, ..., 2n** zugeführten Hydrolysegemischen abgetrennt wird, zu den Reaktoren **1a, 1b, ..., 1n** verbunden. Dann werden die in den Phasentrennern **2a, 2b, ..., 2n** bestimmter Stufen abgetrennten wässrigen Medien in die Reaktoren **1a, 1b, ..., 1n** der relevanten Stufen zurückgeführt.

[0024] Außerdem ist ein Organochlorsilan-Zufuhrrohr **5a** mit dem Reaktor **1a** der ersten Stufe verbunden, um ein Organochlorsilan zuzuführen. Die Phasentrenner **2a, 2b, ..., 2(n-1)** der jeweiligen Stufen mit Ausnahme der letzten Stufe sind durch Überführungsrohre **5b, 5c, ..., 5n** mit den Reaktoren **1b, 1c, ..., 1n** der darauf folgenden Stufen verbunden, um die in den Phasentrennern **2a, 2b, ..., 2(n-1)** abgetrennten Hydrolysate in die Reaktoren **1b, 1c, ..., 1n** zuzuführen und zu überführen. Es ist anzumerken, dass diese Komponenten, der Phasentrenner **2(n-1)** und der Reaktor **1c** nicht in der **Fig. 1** dargestellt sind. Dann wird das Hydrolysat einer bestimmte Stufe in den Reaktor der darauf folgenden Stufe

übergeführt. Ein Gewinnungsrohr **6** ist mit dem Phasentrenner **2n** der letzten Stufe verbunden, um das vom wässrigen Medium in diesem Phasentrenner **2n** abgetrennte Hydrolysat oder Polysiloxan zu gewinnen.

[0025] Die Rückführrohre **4a**, **4b**, ..., **4n** sind durch Verbindungsrohre **8a**, **8b**, ..., **8n** mit darin enthaltenen Ventilen **7a**, **7b**, ... verbunden. Wenn Wasser durch Hydrolysereaktionen in den einzelnen Reaktoren **1a**, **1b**, ..., **1n** verbraucht wird, d. h. wenn die Menge der Chlorwasserstoff-hältigen Flüssigkeit in den einzelnen Stufen abnimmt, wird das entsprechende der Ventile **7a**, **7b**, ... geöffnet, so dass bei jeder Stufe mit Ausnahme der letzten ein wässriges Medium, das eine Menge Wasser enthält, die der in einer gegebenen Stufe verbrauchten Menge Wasser entspricht, von einer darauf folgenden Stufe zu dieser Stufe geleitet wird. Dieser Verlust wird so kompensiert, dass die Menge des wässrigen Mediums in den einzelnen Stufen mit Ausnahme der letzten Stufe konstant gehalten wird. Ein Wasserzufuhrrohr **9** ist mit dem Reaktor **1n** der letzten Stufe verbunden, um die Menge Wasser zu kompensieren, die der im gesamten Reaktionssystem verbrauchten Menge Wasser entspricht. Da die Menge des Chlorwasserstoff-hältigen wässrigen Mediums in den einzelnen Stufen konstant gehalten wird, wird nur die Menge Wasser, die der durch die Reaktion verbrauchten Menge Wasser entspricht, in das Reaktionssystem zugeführt, so dass die Menge des wässrigen Mediums im Reaktionssystem konstant gehalten wird.

[0026] Außerdem ist ein Chlorwasserstoff-Gewinnungsrohr **10** mit dem Reaktor **1a** der ersten Stufe verbunden, wodurch im Wesentlichen die gesamte Menge des durch eine mehrere Stufen umfassende Hydrolysereaktion gebildeten Chlorwasserstoff in der ersten Reaktionsstufe als im Wesentlichen wasserfreier Chlorwasserstoff gewonnen wird. Es ist anzumerken, dass dieser wasserfreie Chlorwasserstoff zu einem Alkylchlorid-Syntheseschritt zugeführt und als Reaktand für die Synthese von Alkylchlorid verwendet werden kann.

[0027] Daher wird gemäß dem oben beschriebenen Verfahren im Wesentlichen die gesamte Menge des Chlorwasserstoff-hältigen wässrigen Mediums, das durch die Hydrolysereaktion gebildet wird, im Reaktionssystem zurückbehalten, das Hydrolysat und im Wesentlichen wasserfreier Chlorwasserstoff werden gebildet, und im Wesentlichen kein wässriges Medium wird vom Reaktionssystem abgelassen.

[0028] Das in der ersten Stufe zirkulierte wässrige Medium sollte vorzugsweise eine Chlorwasserstoffkonzentration von 35 bis 45 Gew.-% aufweisen. Tendenziellerweise nimmt die Viskosität von Polysiloxanen bei einer Chlorwasserstoffkonzentration von weniger als 35 Gew.-% zu, während die Konzentration

des Restchlorids bei einer Konzentration von mehr als 45 Gew.-% ansteigt. Nach der ersten Stufe kann die Chlorwasserstoffkonzentration im zirkulierenden wässrigen Medium nach und nach verringert werden. In der zweiten Stufe kann die Chlorwasserstoffkonzentration im zirkulierenden wässrigen Medium auf 10 bis 25 Gew.-% eingestellt werden, in der dritten Stufe auf 0,5 bis 5 Gew.-%, und in der vierten und weiteren Stufen auf noch niedrigere Werte, obwohl diese Werte nicht als Einschränkung zu verstehen sind.

[0029] Die Reaktionstemperaturen in den einzelnen Stufen wirken sich auf die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion und die Geschwindigkeit der Polykondensation aus und beeinflussen die physikalischen Eigenschaften und die Qualität von gebildeten Polysiloxanen. Daher beträgt die Temperatur in der ersten Stufe insbesondere mehr als 35°C bis 90°C und in der zweiten Stufe mehr als 10°C bis 60°C. Wenn die Reaktionstemperaturen außerhalb dieser Bereiche liegen, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass in der ersten Stufe die Chlorwasserstoffkonzentration im wässrigen Medium nicht im oben spezifizierten Bereich gehalten werden kann, was sich nachteilig auf die Viskosität, die Konzentration des gelösten Chlorids und den Gehalt an zyklischem Siloxan sowie andere Faktoren auswirkt; und in der zweiten Stufe steigt die Viskosität auf einen Wert, der aufgrund der Zersetzung und der Polykondensation von zyklischen Polysiloxanen für den Ablauf ungünstig ist.

[0030] Der Reaktionsüberdruck der ersten Stufe beträgt vorzugsweise mehr als 0 bis 490 kPa (5,0 kp/cm²). Indem der Druck in diesem Bereich gehalten wird, kann die Chlorwasserstoffkonzentration im wässrigen Medium leicht beibehalten werden. Wenn die Hydrolyse der ersten Stufe unter einem höheren Druck durchgeführt wird als in einem Alkylchlorid-Syntheseschritt, kann der resultierende wasserfreie Chlorwasserstoff leicht zum Alkylchlorid-Syntheseschritt transferiert werden. Daher kann der gewonnene wasserfreie Chlorwasserstoff in dieser bevorzugten Ausführungsform im gasförmigen Zustand einer Alkylchlorid-Synthese unterzogen werden.

[0031] Damit die Erfindung ihre volle Wirksamkeit entfalten kann, sind zumindest drei Hydrolysestufen, vorzugsweise zumindest vier Hydrolysestufen, wünschenswert. Um eine geringe Menge Chlorid zu entfernen, die in den Polysiloxanen verbleibt, ist es möglich, Wasser als Dampf zur letzten Hydrolysestufe zuzuführen und eine Reaktionstemperatur von zumindest 110°C einzustellen.

[0032] Während das in der Erfindung verwendete wässrige Medium ein wässriges Medium mit Chlorwasserstoff ist, dessen Konzentration in den oben spezifizierten Bereichen gehalten werden kann,

bringt der Zusatz von Methanol oder eines Tensids zum wässrigen Medium auf allgemein bekannte Weise weitere Vorteile mit sich, weil der enge Kontakt zwischen Chlorsilan und dem wässrigen Medium verbessert wird, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und die physikalischen Eigenschaften von Polysiloxanen zu stabilisieren.

BEISPIELE

[0033] Nachstehend sind zur Veranschaulichung, und nicht zu Einschränkung, Beispiele der Erfindung sowie Vergleichsbeispiele angeführt.

Beispiel 1: Hydrolyse in drei Stufen

[0034] Eine Hydrolysereaktion mit Dimethyldichlorsilan wurde unter Verwendung des in **Fig. 1** dargestellten Reaktionssystems durchgeführt, wobei die Anzahl an Hydrolysestufen drei betrug.

[0035] Jede Stufe umfasste einen Reaktor aus Glas mit einem Innenvolumen von 7 l, der mit einem Rührer und einem Phasentrenner aus Glas mit einem Innenvolumen von 8 l ausgestattet war. Ein Überlaufrohr wurde oben am Phasentrenner angeschlossen. Eine Ablassöffnung befand sich unten am Phasentrenner, damit die wässrige Chlorwasserstofflösung zum Reaktor zirkuliert werden konnte. Der Reaktor der ersten Stufe war mit einer Zufuhröffnung für die Zufuhr des Reaktanden, Dimethyldichlorsilan, ausgestattet. Der Reaktor der dritten Stufe war mit einer Zufuhröffnung für die Zufuhr von Wasser ausgestattet. Der Phasentrenner der einzelnen Reaktionsstufen war mit einem Füllstandsmesser zur Überwachung des Flüssigkeitsstandes darin ausgestattet.

[0036] In diesem Reaktionssystem wurde Dimethyldichlorsilan mit einer Geschwindigkeit von 24 kg/h zum Reaktor der ersten Stufe zugeführt, um die Reaktion zu starten. Nach 2 h wurde die Reaktion stabil, und der Flüssigkeitsstand wurde in den einzelnen Reaktionsstufen konstant gehalten. An diesem Punkt wurde Wasser mit einer Geschwindigkeit von 3,3 kg/h zum Reaktor der dritten Stufe zugeführt.

[0037] Im Reaktor der ersten Stufe wurden Dimethyldichlorsilan und die wässrige Chlorwasserstofflösung, die durch den ersten Hydrolysekreislauf zirkulierte, zur Umsetzung in Kontakt gebracht, während eine Reaktionstemperatur von 45°C aufrechterhalten wurde. In der ersten Stufe wurde ein Reaktionsdruck von 98 kPa (1,0 kp/cm²) aufrechterhalten. Wasserfreier Chlorwasserstoff, der aus der Reaktion resultierte, wurde einer Gas-Flüssigkeits-Trennung unterzogen, aufgearbeitet, gewonnen und durch ein Messgerät geschickt, um die gewonnene Menge zu messen. Nach der Phasentrennung zwischen einer gesättigten wässrigen Chlorwasserstofflösung und einem Dimethylpolysiloxanhydrolysat im ersten

Phasentrenner wurde das Hydrolysat zum zweiten Reaktor zugeführt und die gesättigte wässrige Chlorwasserstofflösung wieder zum ersten Reaktor zurückgeführt. Das an diesem Punkt erhaltene Dimethylpolysiloxan wies eine Viskosität von 4,5 mPa·s und eine Restchloridkonzentration von 4,3% auf, und die zirkulierte wässrige Lösung wies eine Chlorwasserstoffkonzentration von 39,8 Gew.-% auf.

[0038] Das zum zweiten Reaktor zugeführte Dimethylpolysiloxanhydrolysat wurde mit der wässrigen Chlorwasserstofflösung in Kontakt gebracht, die wie in der ersten Hydrolysestufe durch den Kreislauf zirkulierte, während eine Reaktionstemperatur von 30,7°C aufrechterhalten wurde. Nach einer Phasentrennung im zweiten Phasentrenner wurde das Hydrolysat zum dritten Reaktor zugeführt. Wie in der ersten Stufe wurde die in dieser Stufe gebildete wässrige Chlorwasserstofflösung wieder zum zweiten Reaktor zurückgeführt. Das an diesem Punkt erhaltene Hydrolysat wies eine Viskosität von 8,0 mPa·s und eine Restchloridkonzentration von 210 ppm auf, und die zirkulierte wässrige Lösung wies eine Chlorwasserstoffkonzentration von 19,5 Gew.-% auf.

[0039] Das zum dritten Reaktor zugeführte Hydrolysat wurde mit der wässrigen Chlorwasserstofflösung in Kontakt gebracht, die wie in der ersten und zweiten Stufe durch den Kreislauf zirkulierte, während eine Reaktionstemperatur von 70,4°C aufrechterhalten wurde. Nach einer Phasentrennung im dritten Phasentrenner wurde das Dimethylhydrolysat gewonnen. Wie in der ersten und zweiten Stufe wurde die in dieser Stufe gebildete wässrige Chlorwasserstofflösung wieder zum dritten Reaktor zurückgeführt. Das Dimethylhydrolysat wies eine Viskosität von 8,1 mPa·s, eine Restchloridkonzentration von 50 ppm und einen Gehalt an zyklischem Polysiloxan von 63,8% auf. Die durch den Kreislauf zirkulierte wässrige Lösung wies eine Chlorwasserstoffkonzentration von 1,49 Gew.-% auf.

[0040] Während des obigen Reaktionsvorgangs wurde der Flüssigkeitsstand in den einzelnen Phasentrennern überwacht. Der Flüssigkeitsstand in den einzelnen Phasentrennern wurde konstant gehalten, indem die wässrige Chlorwasserstofflösung der darauf folgenden Stufe, die eine Menge Wasser enthielt, welche der durch die Reaktion verbrauchten Menge Wasser entsprach, und zur dritten Stufe eine Menge Wasser, die der reduzierten Menge Wasser entsprach, zugeführt wurde. Keine wässrige Lösung wurde vom Reaktionssystem abgelassen. Die Menge des gewonnenen wässrigen Chlorwasserstoffs betrug 99,9% der theoretisch aus dem Dimethyldichlorsilan gebildeten Menge.

Beispiel 2: Hydrolyse in vier Stufen

[0041] Eine Hydrolysereaktion mit Dimethyldichlorsilan wurde unter Verwendung des in **Fig. 1** dargestellten Reaktionssystems durchgeführt, wobei die Anzahl n an Hydrolysestufe vier betrug. Jede umfasste wie in Beispiel 1 einen Reaktor und einen Phasentrenner. Der Stand der Lösung im Phasentrenner der einzelnen Stufen wurde wie in Beispiel 1 überwacht.

[0042] In diesem Reaktionssystem wurde Dimethyldichlorsilan mit einer Geschwindigkeit von 24 kg/h zum Reaktor der ersten Stufe zugeführt, der auf einem Druck von 294 kPa (3,0 kp/cm²) gehalten wurde, wodurch die Hydrolysereaktion gestartet wurde. Nachdem die Reaktion stabil geworden war, wurde die Reaktionstemperatur in der ersten Stufe bei 71°C, in der zweiten Stufe bei 30,7°C, in der dritten Stufe bei 53,0°C und in der vierten Stufe bei 68,5°C gehalten. Die wässrigen Chlorwasserstofflösungen wiesen eine Chlorwasserstoffkonzentration von 39,8%, 24,4%, 3,0% und 0,5% in der ersten, zweiten, dritten bzw. vierten Stufe auf. Die wässrige Chlorwasserstofflösung wurde unabhängig in jeder Stufe zirkuliert. Danach wurde das Volumsverhältnis zwischen dem Dimethylhydrolysat und der wässrigen Chlorwasserstofflösung im Phasentrenner der einzelnen Phasen bestimmt. Der Flüssigkeitsstand in den einzelnen Phasentrennern wurde konstant gehalten, indem die wässrige Chlorwasserstofflösung zugeführt wurde, die der reduzierten Menge Wasser der darauf folgenden Stufe entsprach.

[0043] Das obige Verfahren ergab wasserfreien Chlorwasserstoff und das Dimethylhydrolysat, das eine Viskosität von 3,5 mPa·s und eine Restchloridkonzentration von 5,6% im ersten Reaktionsschritt, eine Viskosität von 9,0 mPa·s und eine Restchloridkonzentration von 530 ppm im zweiten Reaktionsschritt, eine Viskosität von 9,5 mPa·s und eine Restchloridkonzentration von 150 ppm im dritten Reaktionsschritt und eine Viskosität von 9,7 mPa·s, eine Restchloridkonzentration von weniger als 1 ppm und einen Gehalt an zyklischem Polysiloxan von 64,7% im vierten Reaktionsschritt aufwies. Keine wässrige Lösung wurde vom Reaktionssystem abgelassen. Wasserfreier Chlorwasserstoff wurde in einer Menge von 99,9% der theoretisch aus dem Dimethyldichlorsilan gebildeten Menge gewonnen.

Vergleichsbeispiel

[0044] Eine Hydrolysereaktion von Dimethyldichlorsilan wurde in einem zweistufigen Hydrolyseverfahren und einem einstufigen Neutralisationsverfahren durchgeführt.

[0045] Die Reaktion wurde in einem ersten Hydrolysereaktor gestartet, indem Dimethyldichlorsilan mit einer Geschwindigkeit von 24 kg/h und eine 39,8

Gew.-% wässrige Chlorwasserstofflösung mit einer Geschwindigkeit von 5,0 kg/h zugeführt wurden. Eine Hydrolyse wurde im ersten Reaktor bei einer Temperatur von 40°C durchgeführt. Nachdem der gebildete wasserfreie Chlorwasserstoff abgetrennt worden war, wurden das Dimethylhydrolysat und die wässrige Chlorwasserstofflösung im Phasentrenner voneinander getrennt. Das Dimethylhydrolysat wurde zu einem zweiten Hydrolysereaktor zugeführt. Die wässrige Chlorwasserstofflösung wurde zu einer Abtreibkolonne zugeführt, wo Chlorwasserstoff gewonnen wurde. Wasser wurde mit einer Geschwindigkeit von 7,2 kg/h zum zweiten Reaktor zugeführt, wo das im vorhergehenden Schritt zugeführte Dimethylhydrolysat bei einer Reaktionstemperatur von 30°C einer Hydrolyse unterzogen wurde. Nach der Trennung im Phasentrenner wurde das Dimethylhydrolysat einem Neutralisationsschritt zugeführt, und die wässrige Chlorwasserstofflösung wurde aus dem Reaktionssystem abgelassen und entsorgt. Im Neutralisationsschritt wurde eine wässrige Lösung von 2,1 Gew.-% Natriumcarbonat zum Dimethylhydrolysat zugesetzt, und bei 70°C wurde eine Umsetzung durchgeführt, wodurch das im Dimethylhydrolysat verbliebene Chlorid entfernt wurde. Nach der Neutralisation wurde die wässrige Lösung aus dem Reaktionssystem abgelassen und entsorgt.

[0046] Das obige Verfahren ergab ein Dimethylhydrolysat mit einer Viskosität von 9,6 mPa·s, einer Restchloridkonzentration von weniger als 1 ppm und einem Gehalt an zyklischem Polysiloxan von 68,4%. Wasserfreier Chlorwasserstoff wurde in einer Menge von 95,4% der theoretisch aus dem Dimethyldichlorsilan gebildeten Menge gewonnen.

[0047] Diese Ausführungsformen zeigen, wie qualitativ hochwertiges Organopolysiloxan erhalten werden kann, wie im Wesentlichen die gesamte Menge eines wässrigen Mediums im Reaktionssystem zurückbehalten werden kann und wie im Wesentlichen die gesamte Menge des durch das gesamte Reaktionssystem gebildeten Chlorwasserstoffs als im Wesentlichen wasserfreier Chlorwasserstoff gewonnen werden kann.

[0048] Obwohl einige bevorzugte Ausführungsformen beschrieben wurden, sind im Lichte der obigen Lehren zahlreiche Modifikationen und Variationen möglich. Daher versteht sich, dass die Erfindung auch anders in die Praxis umgesetzt werden kann als in den Beispielen spezifiziert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Organochlorsilan zur Herstellung von Organopolysiloxan in einer Reaktion, die Wasser verbraucht und wasserfreie HCl erzeugt, unter Verwendung eines mehrstufigen Reaktionssystems mit drei oder mehr

Stufen (a, b ... n) für Hydrolysereaktionen, wobei jede Stufe einen Hydrolysereaktor (1) und einen Phasentrenner (2) zum Trennen des Hydrolysegemischs des jeweiligen Hydrolysereaktors (1) in eine Hydrolysatphase und eine wässrige HCl-Phase umfasst, worin: Organochlorsilan in der ersten Stufe (a) als Ausgangsmaterial verwendet wird;

die in den einzelnen Stufen abgetrennten Hydrolysatphasen außer der letzten (n) zur weiteren Hydrolyse in die nächste Stufe weitergeleitet werden, und die Hydrolysatphase der letzten Stufe (n) als Produkt gewonnen wird;

die in den einzelnen Stufen abgetrennten wässrigen HCl-Phasen in den Kreislauf zurückgeführt werden, damit sie erneut durch den Hydrolysereaktor (3) dieser Stufe strömen, wobei die rezirkulierenden wässrigen HCl-Phasen der darauf folgenden Stufen zunehmend geringere HCl-Konzentrationen aufweisen, und

der Wasserverbrauch in den Stufen des Reaktionssystems bei fortschreitender Hydrolysereaktion zunehmend kompensiert wird, und zwar durch

- die Überführung der abgetrennten wässrigen HCl-Phasen von jeder späteren Stufe zu den jeweiligen früheren Stufen, um das Wasser zu kompensieren, das in den jeweiligen früheren Stufen durch Hydrolyse verbraucht wird, so dass sich HCl zunehmend im stromauf liegenden Teil des Reaktionssystems ansammelt, wo sie aus der ersten Stufe (a) in im Wesentlichen wasserfreier Form gewonnen wird,
- die Zufuhr von Wasser zum Reaktionssystem als Ganzes in einer Menge, die der Menge entspricht, die im gesamten Reaktionssystem verbraucht wird, wobei dieses Wasser in der letzten Stufe (n) zugeführt wird;

wobei im Wesentlichen die gesamte Menge an HCl, die im mehrstufigen Reaktionssystem gebildet wird, bei fortschreitendem Verfahren in im Wesentlichen wasserfreier Form gewonnen wird und wobei im Wesentlichen die gesamte Menge der wässrigen Phase, die in den genannten Trennern (2) abgetrennt wird, im Reaktionssystem zurückbehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Überführung der abgetrennten wässrigen HCl-Phasen von jeder Stufe (mit Ausnahme der ersten) zur vorherigen erfolgt, um die Menge an Wasser zu kompensieren, die in der vorherigen verbraucht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das wässrige Medium, das vom Hydrolysat, das aus der ersten Stufe der Hydrolysereaktion resultiert, abgetrennt wird, eine Chlorwasserstoff-Konzentration von 35 bis 45 Gew.-% aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin die Hydrolysereaktion in der ersten Stufe (a) bei einer Temperatur von über 35°C bis 90°C und in der zweiten Stufe (b) bei einer Temperatur von über 10°C bis 60°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin die Hydrolysereaktion der ersten Stufe unter einem Manometerdruck von über 0 bis 490 kPa (von über 0 bis 5,0 kp/cm²) durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das Reaktionssystem zumindest vier der Stufen aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das Organochlorsilan Dimethyldichlorsilan ist.

8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, das außerdem die Zufuhr von wasserfreiem Chlorwasserstoff, der aus dem Reaktionssystem gewonnen wird, zu einem Alkylchlorid-Syntheseverfahren zur Verwendung als Reaktand bei der Synthese von Alkylchlorid umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG.1

