

(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
30. Januar 2014 (30.01.2014)



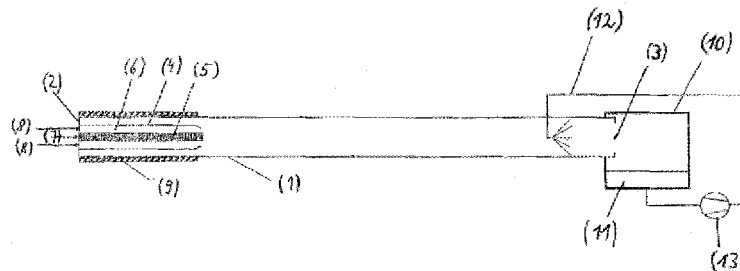
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/016013 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07F 7/12 (2006.01) *B01J 4/00* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/060906
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
28. Mai 2013 (28.05.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 212 913.8 24. Juli 2012 (24.07.2012) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
(71) **Anmelder (nur für US):** **BADE, Stefan** [DE/FR]; 15 Rue de la Fontaine, F-68220 Michelbach Le Haut (FR). **SCHLADERBECK, Norbert** [DE/DE]; Am Hirtengraben 7, 65779 Kelkheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALKENYL HALOSILANES, AND REACTOR SUITED THEREFOR

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKENYLHALOGENSILANEN UND DAFÜR GEEIGNETER REAKTOR



Figur 1

(57) **Abstract:** Described is a method for producing alkenyl halosilanes by reacting alkenyl halide selected from the group comprising vinyl halide, vinylidene halide, and allyl halide with halosilane selected from the group comprising monohalosilane, dihalosilane, and trihalosilane in the gas phase in a reactor comprising a reaction tube (1) that has an inlet (2) at one end and an outlet (3) at the other end, said reactor further comprising an annular-gap nozzle (4) that is mounted on the inlet (2), extends into the reaction tube (1), and has a central supply duct (5) for one reactant (7) and a supply duct (6), which surrounds the central supply duct (5), for the other reactant (8). In order to carry out said method, alkenyl halide is injected into the reaction tube (1) through the central supply duct (5), halosilane is injected thereto through the surrounding supply duct (6), and both substances flow through the reaction tube (1) in the direction of the outlet (3). The described method allows alkenyl halosilanes to be produced at a high yield and with great selectivity. The amount of soot formed is significantly lower than in conventional reactors. The invention also relates to a reactor for carrying out gas-phase reactions, said reactor being characterized by at least the following elements: A) a reaction tube (1) that has B) an inlet (2) at one end, C) an outlet (3) at the other end, and D) an annular-gap nozzle (4) which includes a central supply duct (5) for one reactant (7) and a supply duct (6), which surrounds the central supply duct (5), for another reactant (8), said nozzle being mounted on the inlet (2) and extending into the reaction tube (1).

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/016013 A1

**Veröffentlicht:**

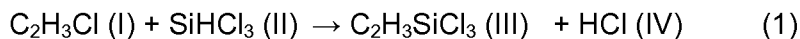
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogensilanen durch Umsetzung von Alkenylhalogenid ausgewählt aus der Gruppe Vinylhalogenid, Vinylidenhalogenid oder Allylhalogenid mit Halogensilan ausgewählt aus der Gruppe Mono-, Di- oder Trihalogensilan in der Gasphase in einem Reaktor, der ein mit einem Einlass (2) an einem Rohrende und mit einem Auslass (3) an dem anderen Rohrende ausgestattetes Reaktionsrohr (1) umfasst sowie eine Ringspaltdüse (4) aufweist, die eine zentrale Zuführung (5) für einen Reaktanten (7) und eine die zentrale Zuführung (5) umschließende Zuführung (6) für den anderen Reaktanten (8) aufweist und die am Einlass (2) angebracht ist und in das Reaktionsrohr (1) mündet. Zur Durchführung des Verfahrens wird Alkenylhalogenid durch die zentrale Zuführung (5) und Halogensilan durch die umschließende Zuführung (6) in das Reaktionsrohr (1) eingedüst und strömen in Richtung Auslass (3) durch das Reaktionsrohr (1). Das Verfahren gestattet die Herstellung von Alkenylhalogensilanen in großer Ausbeute und mit hoher Selektivität. Die Bildung von Ruß ist im Vergleich zu herkömmlichen Reaktoren deutlich herabgesetzt. Die Erfindung betrifft auch einen Reaktor zur Durchführung von Gasphasenreaktionen, der durch die Anwesenheit mindestens der folgenden Elemente gekennzeichnet ist: A) Reaktionsrohr (1) mit B) einem Einlass (2) an einer Rohrseite, C) einem Auslass (3) an der anderen Rohrseite, sowie D) mit einer Ringspaltdüse (4), die eine zentrale Zuführung (5) für einen Reaktanten (7) und eine die zentrale Zuführung (5) umschließende Zuführung (6) für einen anderen Reaktanten (8) aufweist und die am Einlass (2) angebracht ist und in das Reaktionsrohr (1) mündet.

Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogensilanen und dafür geeigneter Reaktor

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogen-silanen, insbesondere von Vinyltrichlorsilan aus Vinylchlorid und Trichlorsilan, sowie einen dafür besonders geeigneten Reaktor.
- 10 Die großtechnische Herstellung von Alkenylhalogensilanen ist allgemein bekannt. Stellvertretend für die Herstellung von Alkenylhalogensilanen wird hier die groß-technische Herstellung von Vinyltrichlorsilan (III) näher beschrieben. Diese erfolgt aus den Rohstoffen Vinylchlorid (I) und Trichlorsilan (II). Dabei wird in einer radikalisch ablaufenden Hochtemperaturreaktion Silan (II) mit Vinylchlorid (I) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (IV)
- 15 gemäß dem nachstehenden Reaktionsschema (1) kombiniert:



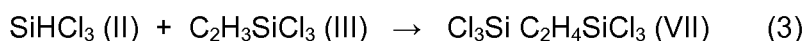
- Alkenylhalogensilane, wie Vinyltrichlorsilan (III), insbesondere die Gruppe der aus der
- 20 Verbindung (III) über Veresterungsreaktionen hergestellten Vinyltrialkoxysilane, sind wichtige technische Zwischen- oder Endprodukte in der Organosilanchemie. Sie finden ihren Einsatz beispielsweise als Vernetzer in Kunststoffen, wie PVC, PP und PE.

- Neben der oben dargestellten Hauptreaktion erfolgen bei der Umsetzung mehrere
- 25 unerwünschte Nebenreaktionen. Darunter sind beispielsweise zu nennen:

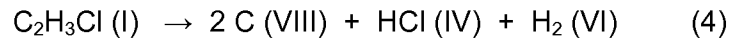
A) Bildung von Siliciumtetrachlorid (V) gemäß nachstehendem Schema (2):



- 30 B) Bildung von Bis(trichlorsilyl)ethan (VII) gemäß nachstehendem Schema (3):



C) Bildung von Ruß (VIII) gemäß nachfolgendem Schema (4):



Die radikalisch verlaufende, exotherme Substitutionsreaktion zwischen Vinylchlorid und Trichlorsilan erfolgt typisch in einem Hochtemperaturreaktor im Temperaturbereich zwischen 400 und 700°C und einem Druck zwischen 1 und 2 bar abs. Die gängigen Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass entweder ein Rohrreaktor oder ein Reaktor mit einem rotierenden Verdrängerkörper eingesetzt wird. Beispiele dafür finden sich in den EP 0 438 666 A2, der DE 199 18 114 A1 und der DE 199 18 115 A1.

Die bestehenden Verfahren weisen mehrere Nachteile auf. Dabei handelt es sich um die durch Rückvermischung entstehenden Nebenprodukte, um Wandreaktionen, die beispielsweise zur Bildung von Ruß (Reaktionsschema 4) führen und um die schwierige Temperaturkontrolle.

Weiterhin kann der Umsatz des Vinylchlorids nur im Bereich von maximal 80 % eingestellt werden, die Selektivität bezüglich Vinyltrichlorsilan liegt dann bei maximal ca. 86 %. Bei Umsätzen > 80 % sinkt die Selektivität aufgrund der ablaufenden Nebenreaktionen erheblich.

Infolge der Rußbildung beim Einsatz herkömmlicher Reaktoren müssen diese in regelmäßigen Abständen abgefahren und gereinigt werden.

In EP 0 438 666 A2 wird ein Ringspaltreaktor mit einem Spaltmaß von 20mm beschrieben. Der Ringspalt wird über einen rotierenden Verdrängerkörper innerhalb der Reaktorhülle gebildet. Ebenso wird in den Dokumenten DE 199 18 114 A1 und DE 199 18 115 A1 ein Ringspaltreaktor für die Produktion von Vinyltrichlorsilan beschrieben, in dem nach dem Durchströmen des Ringspalttes eine adiabate Reaktionszone durchlaufen wird und anschließend die Reaktionsgase gequench werden.

Eine typische aus DE 199 18 115 A1 bekannte Verfahrensführung resultiert in einem Vinylchlorid-Umsatz von 85 % und einer Vinyltrichlorsilan-Selektivität, bezogen auf umgesetztes Vinylchlorid, von 88 %. Bei Einspeisung von 100 kg/h Vinylchlorid und 700 kg/h Trichlorsilan ergeben sich die folgende Massenströme der Reaktionsmischung am Ausgang des Reaktors:

Vinylchlorid = 14,9 kg/h

Trichlorsilan = 495,2 kg/h

Vinyltrichlorsilan = 193,3 kg/h
 Siliciumtetrachlorid = 38,1 kg/h

Chlorwasserstoff = 43,6 kg/h
 Hochsieder/weitere
 Nebenkomponenten = 15,1 kg/h

- 5 Die Produktionsleistung des beschriebenen Reaktors liegt bei 139 t Vinyltrichlorsilan pro Monat bzw. spezifisch als Raumzeitausbeute bei 900 kg/(m³*h).

Eine typische aus DE 199 18 114 A1 bekannte Verfahrensführung resultiert in einem Vinylchlorid-Umsatz von 86 % und einer Vinyltrichlorsilan-Selektivität, bezogen auf umgesetztes VC, von 89 %. Bei Einspeisung von 70 kg/h Vinylchlorid und 420 kg/h Trichlorsilan ergeben sich die folgende Massenströme der Reaktionsmischung am Ausgang des Reaktors:

15 Vinylchlorid = 9,8 kg/h
 Vinyltrichlorsilan = 138,5 kg/h
 Siliciumtetrachlorid = 20,8 kg/h

Trichlorsilan = 274,8 kg/h
 Chlorwasserstoff = 32,2 kg/h
 Hochsieder/weitere
 Nebenkomponenten = 15,5 kg/h

20 Die Produktionsleistung des beschriebenen Ringspaltreaktors liegt bei 100 t Vinyltrichlorsilan pro Monat bzw. spezifisch als Raumzeitausbeute bei 648 kg/(m³*h).

In diesen beiden Vergleichsbeispielen sind maximale Vinylchlorid-Umsätze von 86 % beschrieben, maximale Vinyltrichlorsilan-Selektivitäten von 89 % und eine maximale Vinyltrichlorsilan-Raumzeitausbeute von 900 kg/(m³*h).

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei Verwendung eines neuartigen Reaktors vom Typ „Düsen-Reaktor“ die Ausbeute und die Selektivität bezüglich des Zielproduktes Alkenylhalogensilan, insbesondere von Vinyltrichlorsilan (III) gegenüber den bisherigen Verfahren deutlich gesteigert werden kann. Darüber hinaus erfolgt eine schonende Verfahrensführung, so dass die Tendenz zum Ablauf von Nebenreaktionen deutlich verringert werden kann und die Bildung von Nebenprodukten, wie Russ, drastisch reduziert werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens und eines dazu geeigneten Reaktors zur Herstellung von Alkenylhalogensilanen mit gegenüber bekannten

Verfahren und Reaktoren gesteigerter Ausbeute und Selektivität sowie mit verringerter Tendenz zu Nebenreaktionen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogen-silanen
5 durch Umsetzung von Alkenylhalogenid ausgewählt aus der Gruppe Vinylhalogenid,
Vinylidenhalogenid oder Allylhalogenid mit Halogensilan ausgewählt aus der Gruppe Mono-, Di-
oder Trihalogensilan in der Gasphase in einem Reaktor, der ein mit einem Einlass (2) an einem
Rohrende und mit einem Auslass (3) an dem anderen Rohrende ausgestattetes Reaktionsrohr
(1) umfasst sowie eine Ringspaltdüse (4) aufweist, die eine zentrale Zuführung (5) für einen
10 Reaktanten (7) und eine die zentrale Zuführung (5) umschließende Zuführung (6) für den
anderen Reaktanten (8) aufweist und die am Einlass (2) angebracht ist und in das
Reaktionsrohr (1) mündet, wobei Alkenylhalogenid durch die zentrale Zuführung (5) und
Halogensilan durch die umschließende Zuführung (6) in das Reaktionsrohr (1) eingedüst
werden und in Richtung Auslass (3) durch das Reaktionsrohr (1) strömen.

15 Unter Halogen ist im Rahmen dieser Beschreibung Fluor, Chlor, Brom oder Iod zu verstehen,
vorzugsweise Chlor und Brom, insbesondere Chlor.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Vinylhalogeniden handelt es sich um Vinylfluorid,
20 Vinylchlorid, Vinylbromid und Vinyliodid oder um Gemische von zwei oder mehreren davon.
Bevorzugt wird Vinylchlorid und/oder Vinylbromid eingesetzt, ganz besonders bevorzugt
Vinylchlorid.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Vinylidenhalogeniden handelt es sich um
25 Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenbromid und Vinylideniodid oder um Gemische von
zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird Vinylidenchlorid und/oder Vinylidenbromid
eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Vinylidenchlorid.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Allylhalogeniden handelt es sich um Allylfluorid,
30 Allylchlorid, Allylbromid und Allyliodid oder um Gemische von zwei oder mehreren davon.
Bevorzugt wird Allylchlorid und/oder Allylbromid eingesetzt, ganz besonders bevorzugt
Allylchlorid.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Monohalogensilanen handelt es sich um Monofluorsilan, Monochlorsilan, Monobromsilan und Monoiodsilan oder um Gemische von zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird Monochlorsilan und/oder Monobromsilan eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Monochlorsilan.

5

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Dihalogen-silanen handelt es sich um Verbindungen der Formel $(\text{Hal1})(\text{Hal2})\text{SiH}_2$, wobei Hal1 und Hal2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeuten. Beispiele für Dihalogen-silane sind Difluorsilan, Dichlorsilan, Dibromsilan, Diiodsilan oder gemischte Typen, wie Chlor-bromsilan, Fluor-chlorsilan oder Chlor-iodsilan. Es kann sich auch um Gemische von zwei oder mehreren davon handeln. Bevorzugt werden Dihalogen-silane eingesetzt, in denen Hal1 und Hal2 die gleiche Bedeutung haben. Ganz besonders bevorzugt wird Dichlorsilan und/oder Dibromsilan eingesetzt, und insbesondere Dichlorsilan.

10

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Trihalogen-silanen handelt es sich um Verbindungen der Formel $(\text{Hal1})(\text{Hal2})(\text{Hal3})\text{SiH}$, wobei Hal1, Hal2 und Hal3 unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeuten. Beispiele für Trihalogen-silane sind Trifluorsilan, Trichlorsilan, Tribromsilan, Triiodsilan oder gemischte Typen, wie Fluor-chlor-bromsilan, Dichlor-bromsilan oder Chlor-dibromsilan. Es kann sich auch um Gemische von zwei oder mehreren davon handeln. Bevorzugt werden Trihalogen-silane eingesetzt, in denen Hal1, Hal2 und Hal3 die gleiche Bedeutung haben. Ganz besonders bevorzugt wird Trichlorsilan und/oder Tribromsilan eingesetzt, und insbesondere Trichlorsilan.

20

Ganz besonders bevorzugt werden Trichlorsilan und Vinylchlorid oder Trichlorsilan und Allylchlorid miteinander umgesetzt.

25

Im erfindungsgemäßen Reaktor wird das Alkenylhalogenid zentral, d.h. am Ort der Längsachse des Reaktionsrohres (1), zusammen mit dem Halogensilan eingedüst. Dabei wird letzteres als den Strom des Alkenylhalogenids flankierender Gasstrom in das Reaktionsrohr (1) eingedüst.

30

Der Reaktor ist rückvermischungsarm und die Reaktionen werden von der Reaktorwand ferngehalten, was zu einer verminderten Bildung von Nebenprodukten führt.

Weiterhin wird durch die Reaktionsführung (= Umhüllung des Alkenylhalogenid-Stromes durch den Halogensilanstrom) ein optimales Temperaturprofil im Reaktor erzeugt, wodurch die

Selektivität und die Raumzeitausbeute bezüglich des Zielproduktes Alkenylhalogensilan besonders vorteilhaft gesteigert werden können.

5 Durch die Vermeidung von rotierenden Einbauten, wie in EP 0 438 666 A2, DE 199 18 114 A1 und DE 199 18 115 A1 beschrieben, wird die Konstruktion des Reaktors deutlich einfacher und weniger aufwändig für die Instandhaltung.

10 Das Mono-, Di- oder Trihalogensilan wird beim erfindungsgemäßen Verfahren durch die zentrale Zuführung (5) der Ringspaltdüse (4) vollständig in der Nähe des Einlasses (2) in das Reaktionsrohr (1) eingespeist.

Durch die umschließende Zuführung (6) der Ringspaltdüse (4) wird eine Gaseinspeisestelle für das Alkenylhalogenid in das Reaktionsrohr (1) bereit gestellt.

15 Durch die Variation des Mengenstroms der Reaktanten (7, 8) in der Ringspaltdüse (4) kann der Verlauf der Reaktion gesteuert werden. Bevorzugt sind daher an der Ringspaltdüse (4) Mittel vorgesehen, mit denen der Mengenstrom des Alkenylhalogenids und/oder des Halogensilans variiert werden kann.

20 Durch das Einsatzverhältnis von Mono-, Di- oder Trihalogensilan zu Alkenylhalogenid kann die Reaktion ebenfalls gesteuert werden. Typischerweise beträgt das Einsatzverhältnis von Mono-, Di- oder Trihalogensilan zu Alkenylhalogenid zwischen 1,0 und 10 mol : mol, bevorzugt zwischen 2,0 und 4,0 mol : mol.

25 Am Ende des Reaktionsrohres (1) ist die Umsetzung von Mono-, Di- oder Trihalogensilan mit Alkenylhalogenid weitgehend abgeschlossen. Das produkt enthaltende Reaktionsgemisch kann über den Auslass (3) aus dem Reaktionsrohr (1) abgeleitet und weiteren Operationen zugeführt werden, beispielsweise einer Abtrennung des Produktes Alkenylhalogensilan aus dem Reaktionsgemisch.

30 Vorzugsweise wird das heiße Reaktionsgemisch am produktseitigen Ende des Reaktionsrohres (1) durch Abschrecken gequenchet. Dieses kann bevorzugt mit flüssigem Rohprodukt erfolgen, welches vorzugsweise am produktseitigen Ende des Reaktionsrohres (1) in das heiße Reaktionsgemisch eingedüst wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reaktionstemperatur in weiten Bereichen gewählt werden. Vorzugsweise beträgt die Temperatur im Innern des Reaktionsrohres (1) (= die Reaktionstemperatur) zwischen 400 und 700°C, besonders bevorzugt zwischen 500 und 650°C.

5

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann der Reaktionsdruck ebenfalls in weiten Bereichen gewählt werden. Vorzugsweise beträgt der Druck im Innern des Reaktionsrohres (1) (= Reaktionsdruck) zwischen 1,0 und 2,0 bar abs, besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 1,5 bar abs.

10

Der Verlauf der Reaktion kann durch die Menge der zugegebenen Reaktanten gesteuert werden. Bevorzugt wird der Mengenstrom von Alkenylhalogenid in der zentralen Zuführung (5) gesteuert eingestellt. Die Steuerung kann durch einen Temperatur-Regelkreis an der Ringspaldüse (4) erfolgen.

15

Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor kann ebenfalls über weite Bereiche variiert werden. Typischerweise bewegt sich die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor von der Mündung der Ringspaldüse (4) bis zum Auslass (3) im Bereich zwischen 0,5 und 10 sec, bevorzugt zwischen 1,5 und 4 sec.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen Rohrreaktor, der sich zur Durchführung von Gasphasenreaktionen und insbesondere zur Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens Herstellung von Alkenylhalogensilan eignet.

25 Der erfindungsgemäße Reaktor ist durch die Anwesenheit mindestens der folgenden Elemente gekennzeichnet:

A) Reaktionsrohr (1) mit

B) einem Einlass (2) an einer Rohrseite,

C) einem Auslass (3) an der anderen Rohrseite, sowie

30 D) mit einer Ringspaldüse (4), die eine zentrale Zuführung (5) für einen Reaktanten (7) und eine die zentrale Zuführung (5) umschließende Zuführung (6) für den anderen Reaktanten (8) aufweist und die am Einlass (2) angebracht ist und in das Reaktionsrohr (1) mündet.

Die Materialien, aus denen sich sowohl des Reaktionsrohr (1) also auch die Ringspaltdüse (4) hergestellt sind, sind hochtemperaturbeständig. Diese Materialien umfassen beispielsweise eisenhaltige Legierungen, wie z.B. zunderfeste Stähle, die neben Eisen als Legierungsbestandteil Chrom, Nickel und/oder Titan und/oder Molybdän enthalten.

5

Der Reaktor zur Herstellung von Alkenylhalogensilanen durch Umsetzung von Alkenylhalogenid mit Mono-, Di- oder Trihalogensilanen kann sowohl horizontal, vertikal als auch schräg angeordnet sein. Die Art der Anbringung des Reaktors hat keinen Einfluss auf die Alkenylhalogensilan-Erträge der Reaktionseinheit. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die

10 Haltbarkeit vertikal angeordneter Reaktoren wesentlich länger ist als diejenige von Reaktoren , die in horizontaler Lage betrieben werden.

Die Beheizung des Reaktors, d.h. des äußeren Reaktionsrohres (1) kann auf unterschiedlichste Art und Weise erfolgen. Die am häufigsten angewendete Art besteht in der direkten elektrischen

15 Beheizung der Außenfläche des Reaktionsrohres (1). Eine andere Form der Beheizung besteht darin, das äußere Rohr über ein Zwischenmedium, um Beispiel flüssiges Blei, zu erwärmen. Auch die Erwärmung des äußeren Rohres durch Gasflammen oder durch Infrarotstrahlung ist möglich. Die Art der Reaktorerwärmung beeinflusst die pro Reaktorquerschnittsfläche erzielbaren Umsätze nur unwesentlich.

20

Bevorzugt wird ein Reaktor, bei dem sich im Anschluss an den Einlass (2) eine Vorheizzone (6) befindet, in welcher die Reaktanten (7, 8) im Innern des Reaktionsrohres (1) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt werden.

25

Bevorzugt wird ebenfalls ein Reaktor, bei dem an der zentralen Zuführung (5) und/oder an der umschließenden Zuführung (6) Mittel vorgesehen sind, mit denen der Mengenstrom des oder der Reaktanten in der Ringspaltdüse (4) variiert werden kann.

30

Bei einem weiteren bevorzugten Reaktor befindet sich im Anschluss an den Einlass (2) eine Vorheizzone (6), in welcher die Reaktanten (7, 8) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt werden.

Bei einem weiteren bevorzugten Reaktor mündet der Auslass (3) in einen Vorratsbehälter (10) für das abgekühlte Produkt (11). Bei dieser Variante ist vorzugsweise eine Leitung (12)

vorgesehen, durch welche ein Teil des Produktes (11) in die Nähe des Auslasses (3) zurückgeführt und in das dort befindliche Reaktionsgemisch eingedüst wird, wodurch ein schockartiges Abkühlen des Reaktionsgemisches und ein Ausbilden des abgekühlten Produktes (11) bewirkt wird.

5

In der Figur 1 werden das erfindungsgemäße Verfahren bzw. der erfindungsgemäße Reaktor beschrieben. Dargestellt ist das Reaktionsrohr (1), das auf der linken Seite mit einem Einlass (2) für die Reaktanten (7, 8), beispielsweise für Vinylchlorid und für Trichlorsilan, ausgestattet ist. Im Anschluss an den Einlass (2) befindet sich eine Vorheizzone (9), in welcher die

10 Reaktanten (7, 8) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt werden. In das Reaktionsrohr (1) mündet eine Ringspaltdüse (4), die eine zentrale Zuführung (5) für Alkenylhalogenid (7) und eine diese umschließende Zuführung (6) für Halogensilan aufweist. Die Ringspaltdüse (4) mündet in das Reaktionsrohr (1), so dass Alkenylhalogenid und ein dieses umgebender Schleier aus Halogensilan in das Reaktionsrohr eingedüst werden können.

15 Das Reaktionsrohr (1) endet auf der rechten Seite mit einem Auslass (3) für das Reaktionsgemisch. Dieser Auslass (3) mündet in einen Vorratsbehälter (10) für das abgekühlte Produkt (11). Ein Teil des Produktes (11) wird über Leitung (12) unter Einwirkung der Pumpe (13) in die Nähe des Auslasses (3) zurückgeführt und in das dort befindliche Reaktionsgemisch eingedüst. Das hat ein schockartiges Abkühlen des Reaktionsgemisches und ein Ausbilden des

20 abgekühlten Produktes (9) zur Folge. Dieses wird sodann über Auslass (3) in den Vorratsbehälter (10) geleitet.

Das nachstehende Beispiel beschreibt die Erfindung in näheren Einzelheiten, ohne dass dadurch eine Beschränkung beabsichtigt ist.

25

Vinylchlorid wurde mit Trichlorsilan in einem Düsenreaktor (Durchmesser 200mm, Länge 6000 mm) zu Vinyltrichlorsilan umgesetzt. Die Edukte Trichlorsilan und Vinylchlorid wurden hierbei in einer Vorwärmstrecke auf 400°C vorgewärmt. Am Kopf des Reaktors befand sich eine Zweistoffdüse, in der die beiden Edukte getrennt zugeführt wurden. Vinylchlorid wurde in der

30 Achsmittle eingedüst, während Trichlorsilan in einem Ringspalt um die Vinylchlorid-Einspeisung zugeführt wurde. Beim Austritt des Vinylchlorids an der Düse ergab sich nun in dem umhüllenden Trichlorsilan-Strom die Reaktion zum Vinyltrichlorsilan. Die Reaktionszone wurde hierbei von der Reaktorwand durch das umhüllende und im Überschuss zugeführte Trichlorsilan ferngehalten. Es ergab sich eine reine Gasphasenreaktion zwischen Trichlorsilan und

Vinylchlorid. Die ausbeutemindernden Wandreaktionen, die beispielsweise zur Bildung von Ruß führen, wurden verhindert.

Die Reaktion erfolgt kontinuierlich in dem sich an die Ringspaldüse (4) anschließenden Rohrreaktor. Am Ende des Reaktors befand sich eine Quenchung des heißen Reaktionsgases mit flüssigem Rohprodukt, wodurch die Folgereaktion zum Siliciumtetrachlorid weitestgehend unterdrückt wurde.

Im Beispiel wurden 100 kg/h gasförmiges Vinylchlorid (rohrmittig) und 650 kg/h Trichlorsilan (über einen Ringspalt um die Vinylchlorid-Einspeisung) am Eingang des Reaktors bei 450°C eingespeist. Im ersten Teil des Reaktors erfolgte die weitere Erhitzung des Edukt-Gemischstromes auf ca. 500°C. Dann begann die Reaktion merklich zu laufen und es bildete sich eine Reaktionszone aus, die ihre höchsten Temperaturen bei ca. 625°C aufwies. An der Position des Reaktors, wo der Gasstrom die Temperatur von 630°C erreichte, wurde das heiße Reaktionsgas mit flüssigem Rohprodukt auf ca. 40°C gequenchet. Der Umsatz des Vinylchlorids lag bei 83 %, die Selektivität betrug 92 %.

Der verwendete Reaktor hat einen Durchmesser von 200mm und eine Länge von 6000 mm. Es ergaben sich die folgende Massenströme der Reaktionsmischung am Ausgang des Reaktors:

20

Vinylchlorid = 17,0 kg/h	Trichlorsilan = 457,1 kg/h
Vinyltrichlorsilan = 197,3 kg/h	Chlorwasserstoff = 44,5 kg/h
Siliciumtetrachlorid = 20,6 kg/h	Hochsieder/weitere
	Nebenkompontenten = 13,5 kg/h

25

Damit hatte dieser Reaktor eine monatliche Produktionsleistung von 142 t Vinyltrichlorsilan und eine Raumzeitausbeute von 1.046 kg/(m³*h). Es wurde eine höhere Raumzeitausbeute als in den oben beschriebenen Vergleichsbeispielen mit Reaktoren aus dem Stand der Technik erreicht und die Vinyltrichlorsilan-Selektivität des verwendeten Düsenreaktors war mit 92 % ebenfalls höher als in den Vergleichs-beispielen. Die höhere Vinyltrichlorsilan-Selektivität wurde über einen geringeren Anfall an Nebenprodukt Siliciumtetrachlorid und Hochsiedern bzw. weiteren Nebenkompontenten erzielt.

30

Die Düse war konstruktiv so aufgebaut, dass Vinylchlorid rohrmittig über eine Austrittsöffnung von 25mm eingebracht wurde. Um die Vinylchlorid-Einspeisung befand sich ein Ringspalt mit $s=2\text{mm}$ und $Da=35\text{mm}$ für die Trichlorsilan-Einspeisung.

- 5 Als Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und des erfindungsgemäßen Reaktors vom Typ „Düsenreaktor“ sind die gesteigerte Selektivität und die gesteigerte Raumzeitausbeute bezüglich des Zielproduktes Vinyltrichlorsilan festzustellen, weil gezielt Wandreaktionen durch die Umhüllung mit einem Trichlorsilan-Strom verhindert werden. Weiterhin ist der Reaktor als rückvermischungsarm zu bezeichnen, wodurch im betrachteten Reaktionssystem weniger
- 10 Nebenprodukte, z.B. Siliciumtetrachlorid, Ruß und 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan gebildet werden.

Dadurch, dass die Wandreaktion durch die Flankierung mit Trichlorsilan weitestgehend verhindert wird, ist die Bildung von Ruß minimiert und die Intervalle für die Reinigungsvorgänge des Reaktors werden verlängert.

15

Der erfindungsgemäß eingesetzte Düsenreaktor kann bei einem deutlich gesteigerten Vinylchlorid-Umsatz betrieben werden, weil er rückvermischungsarm arbeitet. Dadurch steigt die Raumzeitausbeute an Vinyltrichlorsilan gegenüber den herkömmlich verwendeten

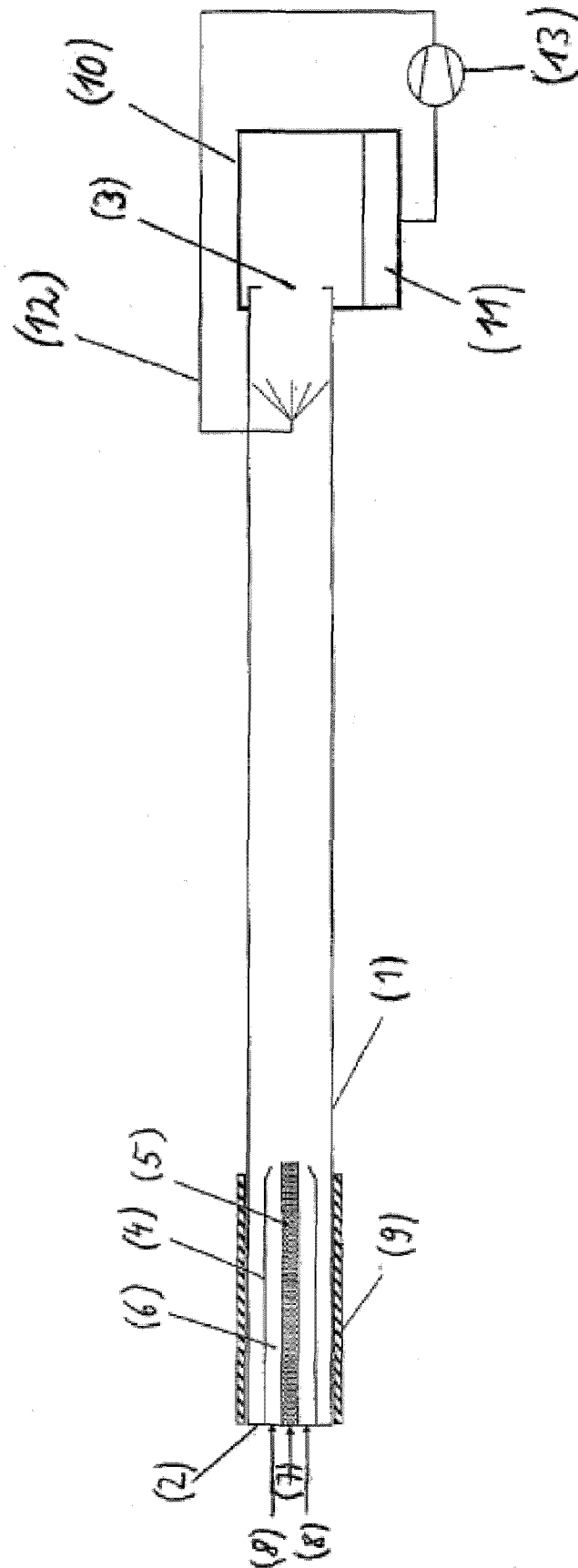
20 Reaktoren an.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogensilanen durch Umsetzung von Alkenylhalogenid ausgewählt aus der Gruppe Vinylhalogenid, Vinylidenhalogenid oder Allylhalogenid mit Halogensilan ausgewählt aus der Gruppe Mono-, Di- oder Trihalogensilan in der Gasphase in einem Reaktor, der ein mit einem Einlass (2) an einem Rohrende und mit einem Auslass (3) an dem anderen Rohrende ausgestattetes Reaktionsrohr (1) umfasst sowie eine Ringspaltdüse (4) aufweist, die eine zentrale Zuführung (5) für einen Reaktanten (7) und eine die zentrale Zuführung (5) umschließende Zuführung (6) für den anderen Reaktanten (8) aufweist und die am Einlass (2) angebracht ist und in das Reaktionsrohr (1) mündet, wobei Alkenylhalogenid durch die zentrale Zuführung (5) und Halogensilan durch die umschließende Zuführung (6) in das Reaktionsrohr (1) eingedüst werden und in Richtung Auslass (3) durch das Reaktionsrohr (1) strömen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkenylhalogenid Vinylchlorid, Vinylbromid, Vinylidenchlorid, Vinylidenbromid, Allylchlorid oder Allylbromid eingesetzt wird, insbesondere Vinylchlorid oder Allylchlorid, und dass als Halogensilan Di- oder Trichlorsilan oder Di- oder Tribromsilan eingesetzt wird, vorzugsweise Di- oder Trichlorsilan.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkenylhalogenid Vinylchlorid oder Allylchlorid eingesetzt wird und dass als Halogensilan Trichlorsilan eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ringspaltdüse (4) eine Zweistoff-Düse ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass an der zentralen Zuführung (5) und/oder an der die zentrale Zuführung (5) umschließenden Zuführung (6) Mittel vorgesehen sind, mit denen der Mengenstrom des oder der Reaktanten variiert werden kann.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Einsatz-verhältnis von Mono-, Di- oder Trihalogensilan zu Alkenylhalogenid zwischen 1,0 und 10 mol : mol liegt, bevorzugt zwischen 2,0 und 4,0 mol : mol.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass am produktseitigem Ende des Reaktionsrohres (1) das heiße Reaktionsgemisch mit flüssigem Rohprodukt gequenchet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Innern des
10 Reaktionsrohres (1) zwischen 400 und 700°C liegt, bevorzugt zwischen 500 und 650°C.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Innern des Reaktionsrohres (1) zwischen 1,0 und 2,0 bar abs liegt, bevorzugt zwischen 1,0 und 1,5 bar abs.
- 15
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenstrom des Alkenylhalogenids in der zentralen Zuführung (5) über einen Temperatur-Regelkreis gesteuert wird.
- 20
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor von Mündung der Ringkreisdüse (4) bis zum Auslass (3) im Bereich zwischen 0,5 und 10 sec, bevorzugt zwischen 1,5 und 4 sec, liegt.
- 25
12. Reaktor für Gasphasenreaktionen gekennzeichnet durch die Anwesenheit mindestens der folgenden Elemente:
- A) Reaktionsrohr (1) mit
 - B) einem Einlass (2) an einer Rohrseite,
 - C) einem Auslass (3) an der anderen Rohrseite, sowie
 - D) mit einer Ringspaltdüse (4), die eine zentrale Zuführung (5) für einen Reaktanten (7)
- 30 und eine die zentrale Zuführung (5) umschließende Zuführung (6) für einen anderen Reaktanten (8) aufweist und die am Einlass (2) angebracht ist und in das Reaktionsrohr (1) mündet.

13. Reaktor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass an der zentralen Zuführung (5) und/oder an der umschließenden Zuführung (6) Mittel vorgesehen sind, mit denen der Mengenstrom des oder der Reaktanten in der Ringspaldüse (4) variiert werden kann.
- 5 14. Reaktor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Anschluss an den Einlass (2) sich eine Vorheizzone (6) befindet, in welcher die Reaktanten (7, 8) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt werden.
- 10 15. Reaktor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslass (3) in einen Vorratsbehälter (10) für das abgekühlte Produkt (11) mündet.
- 15 16. Reaktor nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine Leitung (12) vorgesehen ist, durch welche ein Teil des Produktes (11) in die Nähe des Auslasses (3) zurückgeführt und in das dort befindliche Reaktionsgemisch eingedüst wird, wodurch ein schockartiges Abkühlen des Reaktionsgemisches und ein Ausbilden des abgekühlten Produktes (11) bewirkt wird.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/060906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07F7/12 B01J19/24 B01J4/00
 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 B01J
 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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 18 115 A1 (DEGUSSA [DE]) 26 October 2000 (2000-10-26) cited in the application example 1	1-11
X	----- US 5 599 964 A (ROBERG JOHN K [US] ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) figure 3, -----	12-16

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 application or patent 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 12 July 2013	Date of mailing of the international search report 25/07/2013
---	--

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 Eberhard, Michael
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/060906

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19918115	A1	26-10-2000	AT 256133 T 15-12-2003
			DE 19918115 A1 26-10-2000
			EP 1046645 A2 25-10-2000
			JP 2000327686 A 28-11-2000
			US 6222056 B1 24-04-2001

US 5599964	A	04-02-1997	CA 2252387 A1 30-10-1997
			DE 69706976 D1 31-10-2001
			DE 69706976 T2 13-06-2002
			EP 0898572 A1 03-03-1999
			ES 2163146 T3 16-01-2002
			JP 4146517 B2 10-09-2008
			JP 2000512622 A 26-09-2000
			US 5599964 A 04-02-1997
			WO 9740054 A1 30-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/060906

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F7/12 B01J19/24 B01J4/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F B01J

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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 18 115 A1 (DEGUSSA [DE]) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-11
X	US 5 599 964 A (ROBERG JOHN K [US] ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Abbildung 3,	12-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

<p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
---	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juli 2013	25/07/2013

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 Eberhard, Michael
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/060906

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 19918115	A1	26-10-2000	AT 256133 T	15-12-2003
			DE 19918115 A1	26-10-2000
			EP 1046645 A2	25-10-2000
			JP 2000327686 A	28-11-2000
			US 6222056 B1	24-04-2001

US 5599964	A	04-02-1997	CA 2252387 A1	30-10-1997
			DE 69706976 D1	31-10-2001
			DE 69706976 T2	13-06-2002
			EP 0898572 A1	03-03-1999
			ES 2163146 T3	16-01-2002
			JP 4146517 B2	10-09-2008
			JP 2000512622 A	26-09-2000
			US 5599964 A	04-02-1997
			WO 9740054 A1	30-10-1997
