



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2012 212 915.4

(51) Int Cl.: C07F 7/16 (2006.01)

(22) Anmeldetag: 24.07.2012

C07F 7/12 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 15.05.2014

B01J 19/24 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Industries AG, 45128, Essen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 199 18 115 A1
DE 936 445 B

(72) Erfinder:

Bade, Stefan, Dr., Michelbach Le Haut, FR;
Schladerbeck, Norbert, Dr., 65779, Kelkheim, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

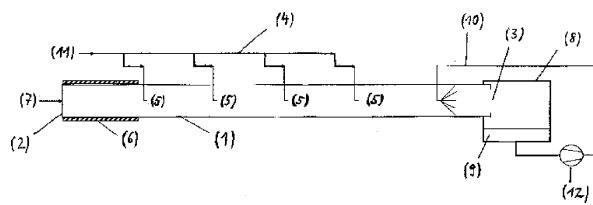
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogensilanen und dafür geeigneter Reaktor**

(57) Zusammenfassung: 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 Trihalogen-silan 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 Gaseinleitungsvorrichtung (4) aufweist, die mehrere, in Richtung der Längsachse des Reaktionsrohrs (1) voneinander beabstandete und in das Reaktionsrohr (1) mündende Gaseinspeisestellen (5) aufweist. Zur Durchführung des Verfahrens wird Mono-, Di- oder Trihalogen-silan durch den Einlass (2) in das Reaktionsrohr (1) geleitet und strömt in Richtung Auslass (3) durch das Reaktionsrohr (1), und Vinylhalogenid, Vinylidenhalogenid oder Allylhalogenid wird abschnittsweise durch die Gaseinspeisestellen (5) in den Gasstrom im Innern des Reaktionsrohrs (1) eingelei-tet. Das Verfahren gestattet die Herstellung von Alkenylha-logensilanen in großer Ausbeute und mit hoher Selektivität. Die Bildung von Ruß ist im Vergleich zu herkömmlichen Re-aktoren deutlich herabgesetzt.

Die Erfindung betrifft auch einen Reaktor zur Durchführung von Gasphasen-reaktionen, der 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
- D) mit einer Gaseinleitungsvorrichtung (4), die mehrere, in Richtung der Längsachse des Reaktionsrohrs (1) voneinander beabstandete und in das Reaktionsrohr (1) mündende Gaseinspeisestellen (5) aufweist.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogensilanen, insbesondere von Vinyltrichlorsilan aus Vinylchlorid und Trichlorsilan, sowie einen dafür besonders geeigneten Reaktor.

[0002] 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) gemäß dem nachstehenden Reaktionsschema (1) kombiniert:



[0003] Alkenylhalogensilane, wie Vinyltrichlorsilan (III), insbesondere die Gruppe der aus der Verbindung (III) über Veresterungsreaktionen hergestellten Vinyltrialkoxy silane, sind wichtige technische Zwischen- oder Endprodukte in der Organosiliciumchemie. Sie finden ihren Einsatz beispielsweise als Vernetzer in Kunststoffen, wie PVC, PP und PE.

[0004] Neben der oben dargestellten Hauptreaktion erfolgen bei der Umsetzung mehrere unerwünschte Nebenreaktionen. Darunter sind beispielsweise zu nennen:

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



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



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



[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] Infolge der Rußbildung beim Einsatz herkömmlicher Reaktoren müssen diese in regelmäßigen Abständen abgefahrt und gereinigt werden.

[0009] 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 Ringpaltes eine adiabate Reaktionszone durchlaufen wird und anschließend die Reaktionsgase gequencht werden.

[0010] 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 Reaktions-mischung am Ausgang des Reaktors:

Vinylchlorid = 14,9 kg/h	Trichlorsilan = 495,2 kg/h
Vinyltrichlorsilan = 193,3 kg/h	Chlorwasserstoff = 43,6 kg/h
Siliciumtetrachlorid = 38,1 kg/h	Hochsieder/weitere Nebenkomponenten = 15,1 kg/h

[0011] Die Produktionsleistung des beschriebenen Reaktors liegt bei 139 t Vinyltrichlorsilan pro Monat bzw. spezifisch als Raumzeitausbeute bei 900 kg/(m³·h).

[0012] 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:

Vinylchlorid = 9,8 kg/h	Trichlorsilan = 274,8 kg/h
Vinyltrichlorsilan = 138,5 kg/h	Chlorwasserstoff = 32,2 kg/h
Siliciumtetrachlorid = 20,8 kg/h	Hochsieder/weitere Nebenkomponenten = 15,5 kg/h

[0013] Die Produktionsleistung des beschriebenen Ringspaltreaktors liegt bei 100 t Vinyltrichlorsilan pro Monat bzw. spezifisch als Raumzeitausbeute bei 648 kg/(m³·h).

[0014] 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).

[0015] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei Verwendung eines neuartigen Reaktors vom Typ „Horden-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.

[0016] 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 verringriger Tendenz zu Nebenreaktionen.

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylhalogen-silanen 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 Gaseinleitungsvorrichtung (4) aufweist, die mehrere, in Richtung der Längsachse des Reaktionsrohrs (1) voneinander beabstandete und in das Reaktionsrohr (1) mündende Gaseinspeisestellen (5) aufweist, wobei Mono-, Di- oder Trihalogensilan durch den Einlass (2) in das Reaktionsrohr (1) geleitet wird und in Richtung Auslass (3) durch das Reaktionsrohr (1) strömt, und wobei Vinylhalogenid, Vinylidenhalogenid oder Allylhalogenid abschnittsweise durch die Gaseinspeisestellen (5) in den Gasstrom im Innern des Reaktionsrohrs (1) eingeleitet wird.

[0018] Unter Halogen ist im Rahmen dieser Beschreibung Fluor, Chlor, Brom oder Iod zu verstehen, vorzugsweise Chlor und Brom, insbesondere Chlor.

[0019] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Vinylhalogeniden handelt es sich um Vinylfluorid, Vinylchlorid, Vinylbromid und Vinyliodid oder um Gemische von zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird Vinylchlorid und/oder Vinylbromid eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Vinylchlorid.

[0020] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Vinylidenhalogeniden handelt es sich um Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenbromid und Vinylideniodid oder um Gemische von zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird Vinylidenchlorid und/oder Vinylidenbromid eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Vinylidenchlorid.

[0021] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Allylhalogeniden handelt es sich um Allylfluorid, Allylchlorid, Allylbromid und Allyliodid oder um Gemische von zwei oder mehreren davon.

[0022] Bevorzugt wird Allylchlorid und/oder Allylbromid eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Allylchlorid.

[0023] 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.

[0024] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Dihalogensilanen 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 Dihalogensilane sind Difluorsilan, Dichlorsilan, Dibromsilan, Diiodsilan oder gemischte Typen, wie Chlorbromsilan, Fluorchlorbromsilan oder Chloriodsilan. Es kann sich auch um Gemische von zwei oder mehreren davon handeln. Bevorzugt werden Dihalogensilane eingesetzt, in denen Hal1 und Hal2 die gleiche Bedeutung haben. Ganz besonders bevorzugt wird Dichlorsilan und/oder Dibromsilan eingesetzt, und insbesondere Dichlorsilan.

[0025] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Trihalogensilanen 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 Trihalogensilane sind Trifluorsilan, Trichlorsilan, Tribromsilan, Triiodsilan oder gemischte Typen, wie Fluor-chlor-bromsilan, Dichlorbromsilan oder Chlordibromsilan. Es kann sich auch um Gemische von zwei oder mehreren davon handeln. Bevorzugt werden Trihalogensilane eingesetzt, in denen Hal1, Hal2 und Hal3 die gleiche Bedeutung haben. Ganz besonders bevorzugt wird Trichlorsilan und/oder Tribromsilan eingesetzt, und insbesondere Trichlorsilan.

[0026] Ganz besonders bevorzugt werden Trichlorsilan und Vinylchlorid oder Trichlorsilan und Allylchlorid miteinander umgesetzt.

[0027] Im erfindungsgemäßen Reaktor wird das Alkenylhalogenid über mehrere Gaseinspeisestellen (**5**) hinweg in den strömenden Mono-, Di- oder Trihalogensilan-Gasstrom eingespeist. Die Gaseinspeisestellen (**5**) sind in Richtung der Längsachse des Reaktionsrohrs (**1**) beabstandet angeordnet und gestatten das abschnittsweise Einleiten von Gas in das Reaktionsrohr (**1**). Die Gaseinspeisestellen (**5**) münden vorzugsweise mittig im Reaktionsrohr (**1**), so dass das eingeleitete Gas abschnittsweise am Ort der Längsachse des Reaktionsrohrs (**1**) eingeleitet wird. Es sind aber auch Varianten möglich, bei denen ein oder mehrere Gaseinspeisestellen (**5**) nicht mittig am Ort der Längsachse des Reaktionsrohrs (**1**) münden. Der Reaktor ist rückvermischungsarm und die Reaktionen werden von der Reaktorwand ferngehalten, was zu einer verminderten Bildung von Nebenprodukten führt.

[0028] Weiterhin wird durch die Reaktionsführung (= Aufteilung des Alkenylhalogenid-Stromes auf mehrere Einspeisestellen im Reaktor) ein optimales Temperaturprofil im Reaktor erzeugt, wodurch die Selektivität und die Raumzeitausbeute bezüglich des Zielproduktes Alkenylhalogenid besonders vorteilhaft gesteigert werden können.

[0029] 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.

[0030] Das Mono-, Di- oder Trihalogensilan kann beim erfindungsgemäßen Verfahren vollständig am Einlass (**2**) in das Reaktionsrohr (**1**) eingespeist werden. Alternativ kann ein Teil des Mono-, Di- oder Trihalogensilans am Einlass (**2**) in das Reaktionsrohr (**1**) eingespeist werden und der verbleibende Teil wird über ein oder mehrere Gaseinleitungsvorrichtungen (**4**) in die Mitte des Reaktionsrohrs (**1**) eingespeist.

[0031] Bevorzugt wird ein Verfahren, wobei am Einlass (**2**) nur Mono-, Di- oder Trihalogensilan eingespeist wird, während über die Länge des Reaktionsrohrs (**1**) verteilt an mehreren Stellen Alkenylhalogenid in das im Innern des Reaktionsrohrs (**1**) strömende Gasgemisch eingespeist wird. Das Alkenylhalogenid wird insbesondere in die Hauptströmungsrichtung aufgegeben.

[0032] Durch die Gaseinleitungsvorrichtung (**4**) werden Gaseinspeisestellen (**5**) für das Alkenylhalogenid in das Reaktionsrohr (**1**) bereit gestellt. Die Zahl der Gaseinspeisestellen (**5**) kann über einen weiten Bereich

variieren. Typischerweise sind zwei bis zehn Gaseinspeisestellen (5), bevorzugt drei bis sechs Gaseinspeisestellen (5) vorgesehen.

[0033] Der Abstand zwischen zwei Gaseinspeisestellen (5) kann ebenfalls in weiten Bereichen schwanken. Typischerweise beträgt dieser Abstand zwischen 100 mm und 2000 mm. Die Gaseinspeisestellen (5) sind vorzugsweise äquidistant angeordnet; es kann aber auch eine beliebige andere Anordnung gewählt werden.

[0034] Die Einspeisung des Alkenylhalogenids erfolgt in der Regel nach der Zuführung des Mono-, Di- oder Trihalogensilans in den Reaktor. Typischerweise beträgt der Abstand zwischen der ersten Gaseinspeisestelle (5) und dem Einlass (2) zwischen 20mm und 1000mm.

[0035] Durch die Variation des Mengenstroms des Alkenylhalogenids an den Gaseinspeisestellen (5) kann der Verlauf der Reaktion gesteuert werden. Bevorzugt sind daher an der Gaseinleitungsvorrichtung (4) Mittel vorgesehen, mit denen der Mengenstrom des Alkenylhalogenids an den Gaseinspeisestellen (5) variiert werden kann.

[0036] Vorzugsweise wird der Mengenstrom des Alkenylhalogenids zwischen den verschiedenen Gaseinspeisestellen (5) gleichmäßig aufgeteilt; alternativ kann der Mengenstrom des Alkenylhalogenids zwischen den verschiedenen Gaseinspeisestellen (5) beliebig variiert werden. Bevorzugt wird dabei als Minimal-Menge pro Gaseinspeisestelle (5) ein Mengenstrom Alkenylhalogenid/(n – 5) gewählt, und als Maximal-Menge pro Gaseinspeisestelle (5) wird ein Mengenstrom Alkenylhalogenid/(n – 1/2) gewählt. Dabei bedeutet n die Gesamtzahl der Gaseinspeisestellen (5) im Reaktor.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] Vorzugsweise wird das heiße Reaktionsgemisch am produktseitigen Ende des Reaktionsrohres (1) durch Abschrecken gequencht. Dieses kann bevorzugt mit flüssigem Rohprodukt erfolgen, welches vorzugsweise am produktseitigen Ende des Reaktionsrohres (1) in das heiße Reaktionsgemisch eingedüst wird.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] Der Verlauf der Reaktion kann durch die Menge der zugegebenen Reaktanten gesteuert werden. Bevorzugt werden die Teilmengenströme von Alkenylhalogenid an den Einspeisestellen gesteuert eingestellt. Die Steuerung kann durch Temperatur-Regelkreise an den Gaseinspeisestellen (5) erfolgen.

[0043] Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor kann ebenfalls über weite Bereiche variiert werden. Typischerweise bewegt sich die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor von der ersten Gaseinspeisestelle (5) bis zum Auslass (3) im Bereich zwischen 0,5 und 10 sec, bevorzugt zwischen 1,5 und 4 sec.

[0044] 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.

[0045] 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
- D) mit einer Gaseinleitungsvorrichtung (4), die mehrere, in Richtung der Längsachse des Reaktionsrohres (1) voneinander beabstandete und in das Reaktionsrohr (1) mündende Gaseinspeisestellen (5) aufweist.

[0046] Durch das abschnittsweise Eindüsen von Reaktanten durch mehrere in das Reaktionsrohr (1) mündende Gaseinspeisestellen (5) wird eine abschnittsweise Reaktionsführung bewirkt, so dass man von dem erfindungsgemäßen Reaktor auch von einem Hordenreaktor sprechen kann.

[0047] Die Materialien, aus denen sich sowohl des Reaktionsrohr (1) also auch die Gaseinleitungsvorrichtung (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.

[0048] 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 Haltbarkeit vertikal angeordneter Reaktoren wesentlich länger ist als diejenige von Reaktoren, die in horizontaler Lage betrieben werden.

[0049] 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 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.

[0050] Bevorzugt wird ein Reaktor, bei dem sich im Anschluss an den Einlass (2) eine Vorheizzone (6) befindet, in welcher der Reaktant (7) im Innern des Reaktionsrohres (1) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt wird.

[0051] Bevorzugt wird ein Reaktor, bei dem Auslass (3) in einen Vorratsbehälter (8) für das abgekühlte Produkt (9) mündet.

[0052] Bei dieser Reaktorvariante ist vorzugsweise eine Leitung (10) vorgesehen, durch welche ein Teil des Produktes (9) 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 (9) bewirkt wird.

[0053] In der Fig. 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 einen Reaktanten (7), beispielsweise für Trichlorsilan, ausgestattet ist. Im Anschluss an den Einlass (2) befindet sich eine Vorheizzone (6), in welcher der Reaktant (7) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt wird. In das Reaktionsrohr (1) münden mehrere Gaseinspeisestellen (5), die von einer Gaseinleitungsvorrichtung (4) gespeist werden. Die Mündung dieser Gaseinspeisestellen (5) liegt dabei jeweils in der Mitte des Rohrquerschnitts. Durch die Gaseinspeisestellen (5) wird abschnittsweise ein weiterer Reaktant (11), beispielsweise Vinylchlorid, in das sich im Innern des Reaktionsrohres (1) befindende Reaktionsgemisch eingedüst. Das Reaktionsrohr (1) endet auf der rechten Seite mit einem Auslass (3) für das Reaktionsgemisch. Dieser Auslass (3) mündet in einen Vorratsbehälter (8) für das abgekühlte Produkt (9). Ein Teil des Produktes (9) wird über Leitung (10) unter Einwirkung der Pumpe (12) 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 abgekühlten Produktes (9) zur Folge. Dieses wird sodann über Auslass (3) in den Vorratsbehälter (8) geleitet.

[0054] Das nachstehende Beispiel beschreibt die Erfindung in näheren Einzelheiten, ohne dass dadurch eine Beschränkung beabsichtigt ist.

[0055] Vinylchlorid wurde mit Trichlorsilan in einem Hordenreaktor (Durchmesser 200mm, Länge 6000 mm) zu Vinyltrichlorsilan umgesetzt. Das Edukt Trichlorsilan wurde hierbei in einer Vorwärmstrecke auf 400°C vorwärmte. Am Kopf des Reaktors befand sich die Einspeisung von Trichlorsilan. Vinylchlorid wurde ebenfalls

gasförmig und vorerhitzt über mehrere Einspeisestellen verteilt jeweils in der Achsmitte des Rohrreaktors eingedüst. Beim Austritt des Vinylchlorids an den Einspeisestellen war das Vinylchlorid von Trichlorsilan umhüllt, und die Reaktion zum Vinyltrichlorsilan fand nun in kurzen Reaktionszonen unter Vermeidung der nachteiligen Wandreaktion statt. Das zugeführte Trichlorsilan wurde im Überschuss zugeführt und konnte deshalb an den Vinylchlorid-Einspeisestellen niemals vollständig verbraucht werden. Es ergab sich an den Vinylchlorid-Einspeisestellen eine reine Gasphasenreaktion zwischen Trichlorsilan und Vinylchlorid. Die ausbeutemindernden Wandreaktionen, die beispielsweise zur Bildung von Ruß führen, wurden verhindert.

[0056] Die Reaktion erfolgte kontinuierlich in dem beschriebenen Hordenreaktor mit abschnittsweiser Einspeisung von Vinylchlorid in den heißen Trichlorsilan-Strom.

[0057] Der Reaktor ist prinzipiell als ein rückvermischungsarmer Rohrreaktor anzusehen. Über die Verteilung des Vinylchlorid-Stromes auf mehrere Einspeisestellen gelang es, die Temperaturführung im Reaktor zu optimieren. Am Ende des Reaktors befand sich eine Quenchung des heißen Reaktionsgase mit flüssigem Rohprodukt, wodurch die Folgereaktion zum Siliciumtetrachlorid (V) weitestgehend unterdrückt wurde.

[0058] Im Beispiel wurden 650 kg/h Trichlorsilan am Eingang des Reaktors bei 400°C eingespeist. Im ersten Teil des Reaktors erfolgte die weitere Erhitzung des Trichlorsilan-Stromes auf ca. 550°C. In den heißen Trichlorsilan-Strom wurde bei $z = 800\text{mm}$ (= Abstand gemessen vom linken Rand des Reaktors) die erste Portion Vinylchlorid (25 kg/h) eingespeist. Es folgen drei weitere Vinylchlorid-Einspeisungen im Abstand von 1000 mm, an denen auch jeweils 25 kg/h Vinylchlorid eingespeist wurden. 1000 mm hinter der vierten und letzten Einspeisestelle wurde das heiße Reaktionsgas mit flüssigem Rohprodukt auf ca. 40°C gequencht. Der Umsatz des Vinylchlorids lag bei 86 %, die Selektivität betrug 95 %.

[0059] Der verwendete Reaktor hat einen Durchmesser von 200mm und eine Länge von 6000mm. Es ergaben sich die folgende Massenströme der Reaktionsmischung am Ausgang des Reaktors:

Vinylchlorid = 14,0 kg/h

Trichlorsilan = 447,9 kg/h

Vinyltrichlorsilan = 211,1 kg/h

Chlorwasserstoff = 47,6 kg/h

Siliciumtetrachlorid = 17,4 kg/h

Hochsieder/weitere

Nebenkomponenten = 11,8 kg/h

[0060] Damit hatte dieser Reaktor eine monatliche Produktionsleistung von 152 t Vinyltrichlorsilan und eine Raumzeitausbeute von $1.120 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. 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 Hordenreaktors war mit 95 % ebenfalls höher als in den Vergleichsbeispielen. Die höhere Vinyltrichlorsilan-Selektivität wurde über einen geringeren Anfall an Nebenprodukt Siliciumtetrachlorid und Hochsiedern bzw. weiteren Nebenkomponenten erzielt.

[0061] Als Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und des erfindungsgemäßen Reaktors vom Typ „Hordenreaktor“ 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 Nebenprodukte, z.B. Siliciumtetrachlorid, Ruß und 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan gebildet werden. Zudem wird über die abschnittsweise Einspeisung von Vinylchlorid ein optimales Temperaturprofil eingestellt, wodurch insbesondere die Nebenreaktion (2) zum Siliciumtetrachlorid (V) minimiert wird.

[0062] 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. Der erfindungsgemäß eingesetzte Hordenreaktor kann bei einem deutlich gesteigerten Vinylchlorid-Umsatz und Vinylchlorid-Durchsatz betrieben werden, weil er rückvermischungsarm arbeitet. Dadurch steigt die Raumzeitausbeute an Vinyltrichlorsilan gegenüber den herkömmlich verwendeten Reaktoren an. Über die Optimierung der Anzahl der Vinylchlorid-Einspeisestellen und über die Optimierung der Vinylchlorid-Einspeisemengen kann das Temperaturprofil so optimiert werden, dass die Selektivität bezüglich Vinyltrichlorsilan maximal wird. Idealerweise sind die Vinylchlorid-Teilmengenströme an den Einspeisestellen über Temperatur-Regelkreise gesteuert. Weiterhin sind die Einspeisestellen für Vinylchlorid vorzugsweise mit einem 90°-Bogen versehen, so dass das Vinylchlorid mit der Strömungsrichtung aufgegeben wird.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0438666 A2 [0005, 0009, 0029]
- DE 19918114 A1 [0005, 0009, 0012, 0029]
- DE 19918115 A1 [0005, 0009, 0010, 0029]

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 Gaseinleitungsvorrichtung (4) aufweist, die mehrere, in Richtung der Längsachse des Reaktionsrohrs (1) voneinander beabstandete und in das Reaktionsrohr (1) mündende Gaseinspeisestellen (5) aufweist, wobei Mono-, Di- oder Trihalogensilan durch den Einlass (2) in das Reaktionsrohr (1) geleitet wird und in Richtung Auslass (3) durch das Reaktionsrohr (1) strömt, und wobei Vinylhalogenid, Vinylidenhalogenid oder Allylhalogenid abschnittsweise durch die Gaseinspeisestellen (5) in den Gasstrom im Innern des Reaktionsrohrs (1) eingeleitet wird.
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 am Einlass (2) nur Mono-, Di- oder Trihalogensilan eingespeist wird, während über die Länge des Reaktionsrohrs (1) verteilt an mehreren Stellen Alkenylhalogenid in das im Innern des Reaktionsrohrs (1) strömende Gasgemisch eingespeist wird, insbesondere in die Hauptströmungsrichtung aufgegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkenylhalogenid durch die Gaseinleitungsvorrichtung (4) in die Mitte des Rohrreaktors über zwei bis zehn, bevorzugt über drei bis sechs Gaseinspeisestellen (5) hinweg eingespeist wird, wobei der Abstand zwischen der ersten Gaseinspeisestelle (5) und dem Einlass (2) zwischen 20mm und 1000mm beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Abstand zwischen zwei Gaseinspeisestellen (5) zwischen 100 mm und 2000 mm beträgt, und dass die Gaseinspeisestellen (5) vorzugsweise äquidistant angeordnet sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass an der Gaseinleitungsvorrichtung (4) Mittel vorgesehen sind, mit denen der Mengenstrom des Alkenylhalogenids an den Gaseinspeisestellen (5) variiert werden kann.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Mengenstrom des Alkenylhalogenids zwischen den verschiedenen Gaseinspeisestellen (5) gleichmäßig aufgeteilt wird oder dass der Mengenstrom des Alkenylhalogenids zwischen den verschiedenen Gaseinspeisestellen (5) beliebig variiert wird, wobei als Minimal-Menge pro Gaseinspeisestelle (5) ein Mengenstrom Alkenylhalogenid / (n·5) gewählt wird, wobei als Maximal-Menge pro Gaseinspeisestelle (5) ein Mengenstrom Alkenylhalogenid / (n·1/2) gewählt wird, wobei n die Gesamtzahl der Gaseinspeisestellen (5) im Reaktor bedeutet.
9. 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.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass am produktseitigen Ende des Reaktionsrohrs (1) das heiße Reaktionsgemisch mit flüssigem Rohprodukt gequencht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur im Innern des Reaktionsrohrs (1) zwischen 400 und 700°C liegt, bevorzugt zwischen 500 und 650°C.
12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck im Innern des Reaktionsrohrs (1) zwischen 1,0 und 2,0 bar abs liegt, bevorzugt zwischen 1,0 und 1,5 bar abs.

13. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Teilmengenströme von Alkenylhalogenid an den Gaseinspeisestellen (5) jeweils über Temperatur-Regelkreise gesteuert werden.

14. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor von der ersten Gaseinspeisestelle (5) bis zum Auslas (3) im Bereich zwischen 0,5 und 10 sec, bevorzugt zwischen 1,5 und 4 sec, liegt.

15. 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 Gaseinleitungsvorrichtung (4), die mehrere, in Richtung der Längsachse des Reaktionsrohres (1) voneinander beabstandete und in das Reaktionsrohr (1) mündende Gaseinspeisestellen (5) aufweist.

16. Reaktor nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass an der Gaseinleitungsvorrichtung (4) Mittel vorgesehen sind, mit denen der Mengenstrom des Gases an den Gaseinspeisestellen (5) variiert werden kann.

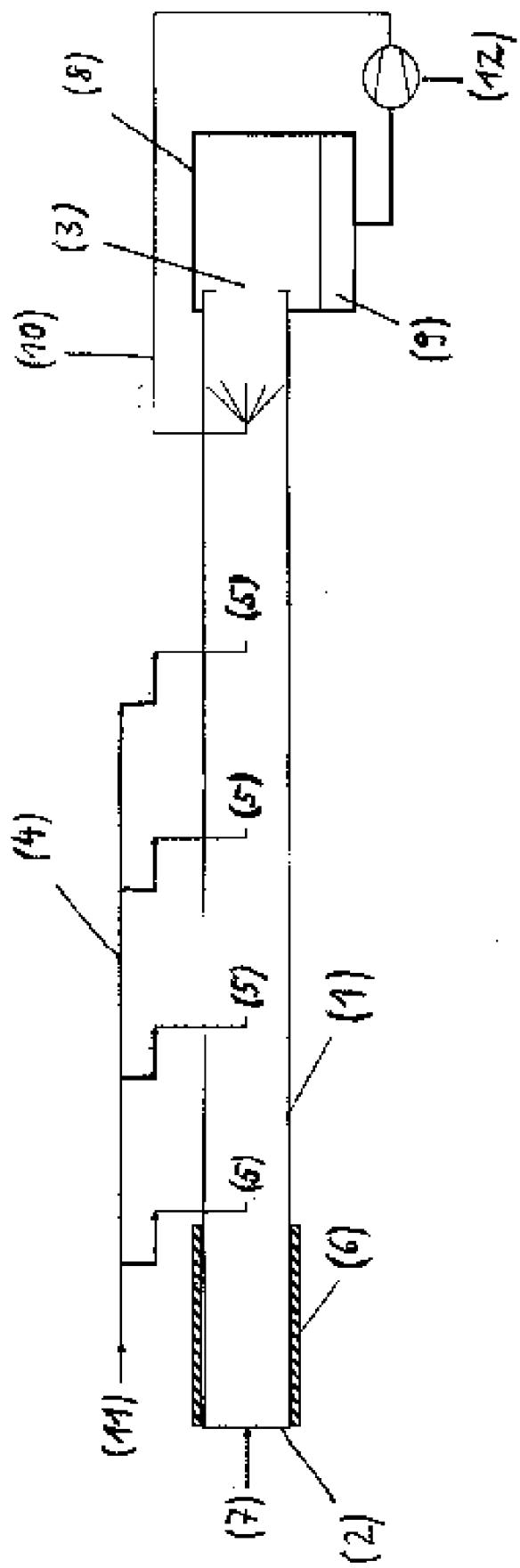
17. Reaktor nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich im Anschluss an den Einlass (2) sich eine Vorheizzone (6) befindet, in welcher der Reaktant (7) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt wird.

18. Reaktor nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Auslass (3) in einen Vorratsbehälter (8) für das abgekühlte Produkt (9) mündet.

19. Reaktor nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Leitung (10) vorgesehen ist, durch welche ein Teil des Produktes (9) 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 (9) bewirkt wird.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1