

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07F 7/16

B01J 8/24



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02108775.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1164596C

[22] 申请日 2002.4.1 [21] 申请号 02108775.X

[30] 优先权

[32] 2001.4.12 [33] DE [31] 10118483.2

[71] 专利权人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 维尔弗里德·卡尔肖尔

赫伯特·施特劳斯贝格尔

维利·施特雷克尔 约亨·格罗斯

审查员 刘文霞

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 流化床内直接合成氯硅烷及甲基氯硅烷时的粉尘循环

[57] 摘要

本发明提供了一种使微细硅粒与 R-Cl 在流化床内反应、以连续直接合成具有化学通式(1)的硅烷类的方法,  $R_aSiCl_{4-a}$  (1) 式中, R 是氢、甲基或乙基及 A 是 0、1、2、3 或 4, 在该方法中, 将包括具有化学通式(1)的气态硅烷、其他气态反应物、未反应的 RCl 及含硅粉尘的产物物流自流化床内排放出去, 其中, 至少部分粉尘与选自具有化学通式(1)的液态硅烷、其他液态反应物及其混合物中的物质形成悬浮液, 而送入流化床内。

ISSN 1008-4274

1、一种使微细硅粒与 R-Cl 在流化床内反应、以连续直接合成具有化学通式 (1) 的硅烷类的方法，



式中，

R 是氢、甲基或乙基及

a 是 0、1、2、3 或 4，

在该方法中，将包括具有化学通式 (1) 的气态硅烷、其他气态反应产物、未反应的 RCl 及含硅粉尘的产物物流，自流化床内排放出去；其中，将 10% 至 90 重量% 的粉尘与选自于具有化学通式 (1) 的液态硅烷、液化的液态反应产物及其混合物中的物质形成悬浮液，而送入流化床内。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述悬浮液含有 0.5 重量% 至 30 重量% 的粉尘。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述粉尘以悬浮液形态分阶段送入流化床内。

4、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述粉尘以悬浮液形态送入按 Mueller-Rochow 方法合成甲基氯硅烷的流化床内。

5、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述粉尘以悬浮液形态送入合成氯硅烷流化床内。

## 流化床内直接合成氯硅烷及甲基氯硅烷时的粉尘循环

### 技术领域

本发明涉及一种在流化床内直接合成氯硅烷及甲基氯硅烷的方法，在该方法中，所形成的含硅粉尘是呈悬浮液形式送入流化床内。

### 背景技术

在 Mueller-Rochow 直接合成中，在铜催化剂及适当促进剂的存在下，氯甲烷与硅发生作用，以制造甲基氯硅烷。为了得到尽可能高的目标产物的选择性，需要二甲基二氯硅烷。例如，制造线型聚硅氧烷，需要二甲基二氯硅烷。

在直接合成氯硅烷时，在任选的铜催化剂存在下，硅与氯化氢反应，形成三氯硅烷及四氯硅烷。例如，制备热解法氧化硅时需用氯硅烷。热解法氧化硅亦可由甲基氯硅烷以及甲基氯硅烷与氯硅烷的混合物制得，而不会损及产物的品质。

在以上两种方法中，不仅需要尽可能高的产率（每单位时间及反应体积所形成的硅烷数量），而且需要尽可能高的硅转化率及整个工厂的可靠和弹性操作。

上述两种方法可以采用分批的、连续的或半连续的方式；以工业规模大量生产时，优选采用连续的方式。

连续式直接合成作用是在流化床反应器内进行的，在该反应器内，氯甲烷或氯化氢及气态反应产物起到流化介质的作用。在合成之前，所需的硅预先研磨成一定粒径的粉末。

合成甲基氯硅烷时，将硅粉与铜催化剂及促进剂加以混合，形成含催化剂的组合物。随后，将该含催化剂的组合物送入流化床反应器

内，使其反应。未反应的氯甲烷、气态的甲基氯硅烷、气态的副产品、催化剂成分以及微细粉尘离开反应器。

在美国专利 US-A 4281149 中，其图 1 所示是一包括反应器、配有循环装置的主旋风机及配有集尘容器的后旋风机的系统。在该方法中，将沉积在后旋风机内微粒状物质的一部分进行表面处理，随后再返回反应器内。这样，可以达到很高的硅转化率。

离开旋风机的气态流经常仍含有残留粉尘，在进行甲基氯硅烷蒸馏之前，该粉尘必须分离出来。

美国专利 US-A 4328353 曾建议：流经旋风机的气态流进行热气体过滤，所得的粉状物质循环回反应器内或排出，而且无需进一步处理，即可使此类微细粉尘与 HCl 进行反应（合成氯硅烷）。

欧洲专利 EP-A-900802 中亦曾公开了热气体过滤，然后将所得微粒进行循环。

若将极微细粉尘直接送入合成氯硅烷或甲基氯硅烷的流体床反应器内，此类微粒会被快速地再度携出，之后无法参与反应。同时，这将导致整个粉尘沉积系统的负荷大幅增加。

另外，该等极微细的干燥硅粉非常容易与空气及大气中的水分发生反应，亦即当工厂操作发生故障时，该产物物流意外接触空气，会发生自燃现象。

## 发明内容

本发明提供了一种于流化床内直接合成氯硅烷及甲基氯硅烷的连续方法，在该方法中，所形成的且被反应产物所携出的微细粉尘可以有效地重新加以利用。

即本发明提供了一种通过微细硅粒与 R-Cl 在流化床内反应而连续直接合成具有化学通式 (1) 的硅烷类的方法，



其中，

R 是氢、甲基或乙基以及

a 是 0、1、2、3 或 4，

在该方法中，将包括具有化学通式 (1) 的气态硅烷、其他气体反应产物、未反应的 RCl 及含硅粉尘的产物物流，自流化床内排出；其中，至少部分粉尘与选自于具有化学通式 (1) 的液态硅烷、其他液态反应物及其混合物中的物质形成悬浮液，而送入流化床内。

现已发现，若粉尘微粒是呈悬浮液形式送入正在运转的流化床反应器内，在连续流化床方法形成的极微细粉尘微粒非常容易粘结成较大颗粒，或沉积在现有硅颗粒上。结果，该含硅粉尘驻留在流化床的时间增长，使得可以更有效地进行反应。这降低了微尘沉积系统的负荷增加。在该方法中，即使非常微细的含硅粉尘亦可加以安全地处理，因而可达到极高的总硅转化率。在合成甲基氯硅烷期间，可以避免选择性和/或反应性减低和/或反应器操作时间缩短等缺点。

直接合成所需的硅在合成之前具有特定的粒径，优选不超过 2000 微米，更优选不超过 500 微米。

粉尘的粒径优选不超过 200 微米为佳，更优选不超过 30 微米。

产物物流中的其他气态反应产物主要是低聚硅烷、碳硅烷、硅氧烷及高沸点裂解产物。

如同具有化学通式 (1) 的液态硅烷，经液化的气态反应产物也可作为粉尘的悬浮液介质。

悬浮液一词是指可用泵加压输送的所有粉尘-液体混合物，其中包括淤浆体及粉尘搅拌后仅能保持短时间悬浮的悬浮液。此类悬浮液优选可以进行喷洒，最好能喷入流化床内。为保持此类悬浮液的稳定，可添加若干常用的悬浮液助剂。悬浮液中的粉尘含量优选为 0.5 重量% 至 30 重量%，更优选为 1 重量% 至 10 重量%。

利用 Mueller-Rochow 方法合成甲基氯硅烷时，硅粉末与铜催化剂

及促进剂混合，形成含有催化剂的组合物。随后，将该含有催化剂的组合物送入流化床反应器内，并优选在 260 至 350°C 温度下进行反应。因该反应是放热反应，所放出的反应热必须借助于冷却系统予以移除。气态产物及微细粉尘则离开反应器。例如，视工厂结构而定，可借助于一个或更多个旋风机，使所夹带的较大的微粒自气体物流分离出来，并将其送回反应器，或经由粉尘收集容器将其自系统中排出。非常微细的夹带微粒可于工厂之下游设备中分离出来。这样，可确保很高的硅转化率。

氯硅烷合成作用是在 300 至 800°C 温度下进行；该反应同样属于放热反应，但不须进行催化。与合成甲基氯硅烷时相比，所用硅的品质要求较为宽松，因为在此时硅中所含的作为次要成分的不同元素（例如：镍或铬），其不会引起催化剂中毒，而且不同的硅化物相（例如： $\text{FeSi}_2$ ）可与 HCl 反应，而不会与氯甲烷反应。

也可以将合成氯硅烷时所收集的粉尘，以悬浮液形态送入按 Mueller-Rochow 方法合成甲基氯硅烷的流化床内；或可以将按 Mueller-Rochow 方法合成甲基氯硅烷时所收集的粉尘，以悬浮液形态送入合成氯硅烷的流化床内。

如果将所有粉尘全部再循环至流化床内，尤其如欧洲专利 EP-A-900802 中所述的甲基氯硅烷合成作用中，可导致铅、铬及镍等催化剂毒物以及硅化铁等未反应微粒及熔渣聚集在反应系统内，结果使反应器的选择性、反应性及操作时间减低，因此，循环至流化床的粉尘优选为 10-90 重量%，更优选为 20-80 重量%。另一优选的变通方法是：粉尘的循环（亦即以悬浮液的形态将该粉尘送入流化床内）是分阶段进行，尤其是在所得微细粉尘数量增加的时候，例如反应器开始操作时。

借助于蒸发或过滤进行固/液分离，较借助于热气体过滤进行固/气分离更为有效。所以热气体过滤之后，产物物流的冷凝作用和/或甲基

氯硅烷的蒸馏作用，产生了另外的含粉尘甲基氯硅烷产物液体物流。该含粉尘的甲基氯硅烷产物物流优选以悬浮液形态送入流化床内。

在本方法中，在流化床反应器内制备甲基氯硅烷所用的装置最好是：或者（A）至少两个旋风机，随后的冷凝装置及下游的浓缩装置；或者（B）至少两个附有随后热气体过滤装置的旋风机及下游的悬浮液装置。

### 具体实施方式

本方法一个优选的具体实施例是在装置（A）内进行的。离开合成甲基氯硅烷流化床反应器的产物物流通过第一个旋风机。较大的微粒于该处沉积下来，且循环至反应器内。在第二个旋风机内，较小的微粒沉积下来，此类微粒可以悬浮液形态送回反应器内或排放出去。排放工作可以连续方式或间歇方式实施。所形成的甲基氯硅烷至少一部分是借助于适当方式自其余产物物流中凝结下来，例如，将产物物流通入液态甲基氯硅烷，或将其送入由液态甲基氯硅烷操作的洗涤塔内或附有分馏装置的分离塔内，可达到此目的。在此过程之后，所得气体相主要包括未反应的氯甲烷及挥发性的甲基氯硅烷。经适当精制后，将氯甲烷送回制造工艺内；所得液态相主要包括甲基氯硅烷及固体物。借助于适当方法，例如过滤尤其是交叉流过滤，或蒸发部分甲基氯硅烷，将此类固体加以浓缩至仍保持悬浮液形态为止。

在悬浮液喷入制备甲基氯硅烷和/或氯硅烷的流化床反应器时，将不含固体的甲基氯硅烷通入蒸馏设备内。

悬浮液喷入反应器时，甲基氯硅烷蒸发，粉尘微粒则粘聚成较大、甚为稳定的聚集体，或在现有硅粒上形成稳定沉积物。此类附聚物的大小与所选加工条件（例如悬浮液的固体含量）有密切关系。视颗粒大小而定，此类附聚物可存留在反应器内，或于第一个旋风机内沉积下来并送回反应器。

理想的反应器可再次利用此部分附聚物。较小的附聚物是沉积在第二个旋风机内，并经由此路径离开反应系统。喷入的甲基氯硅烷最后进行蒸馏，且无需对粉尘加以处置。

若将悬浮液送入制备甲基氯硅烷的反应器内，如美国专 US-A-5625088 中所述，可同时达到使用于直接合成甲基氯硅烷的、含有催化剂的硅微粒活化的效果。

若将悬浮液送入制备氯硅烷的反应器内，且液态相主要包括甲基氯硅烷，其一部分可同时加以分离，而得到更有用的甲基氯硅烷。

本发明的另一个具体实施例是在装置（B）内实施。离开合成甲基氯硅烷流化床的产物物流经过第一个旋风机。较大的微粒沉积在该处并送回反应器内。随后如美国专利 U9-A-4328353 中所述，进行热气体过滤，在该区内沉积的粉尘是与液态甲基氯硅烷和/或甲基氯硅烷或含有固体（此类固体是于随后的蒸馏区得到）的甲基氯硅烷混合，而形成适当的悬浮液。

如同具体实施例（A），优选将该悬浮液作进一步处理，更优选将其进入一反应器以制备氯硅烷，以防止干搅元素/化合物的累积。