

(19)



(11)

EP 2 930 232 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
06.12.2017 Patentblatt 2017/49

(51) Int Cl.:
C11D 7/32 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15162053.1**

(22) Anmeldetag: **31.03.2015**

**(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON TECHNISCHEN ANLAGENTEILEN VON
METALLHALOGENIDEN**

CLEANING INDUSTRIAL PLANT COMPONENTS TO REMOVE METAL HALIDES

PROCÉDÉ DE NETTOYAGE DE PARTIES D'INSTALLATION TECHNIQUES EN HALOGÉNURES
MÉTALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **09.04.2014 DE 102014206875**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.2015 Patentblatt 2015/42

(73) Patentinhaber: **Wacker Chemie AG
81737 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Mohsseni, Javad
04105 Leipzig (DE)**
• **Mautner, Konrad
84489 Burghausen (DE)**

- **Nürnberg, Peter
01612 Nünchritz/OT Leckwitz (DE)**
- **Kaltenmarkner, Christian
84489 Burghausen (DE)**
- **Kaeppler, Klaus
84489 Burghausen (DE)**
- **Bockholt, Andreas
80805 München (DE)**

(74) Vertreter: **Fritz, Helmut et al
Wacker Chemie AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A1-2011/107924 WO-A1-2015/088741
WO-A2-2010/009305 US-A- 3 519 458
US-A- 4 221 674**

EP 2 930 232 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von technischen Anlagenteilen von Metallhalogeniden, Organometallhalogeniden und Silanen mit einem Nitril.

[0002] Viele industrielle Rohprodukte und Mischungen, wie die Methylchlorosilane und Chlorsilane enthaltenden Mischungen aus der Direktsynthese (Müller-Rochow-Synthese) oder die Chlorsilanmischungen aus der Hydrochlorierung von metallurgischem Silizium können Metallhalogenide, Organometallhalogenide und Silane, insbesondere AlCl_3 enthalten. Die Silane in den Rohsilanen werden mittels Destillation in mehreren Stufen in Reinsilane getrennt. Diese Verunreinigungen der Rohsilane setzen sich in den Rohrleitungen ab und führen zu Problemen bis hin zu Verstopfung der Leitungen. Daher müssen die Leitungen in regelmäßigen Zeitabständen demontiert und z.B. mit Wasser gereinigt werden. Die genannte Reinigungsmethode hat zwei Nachteile: Erster Nachteil ist der Aufwand. Demontage-Reinigung-Montage von Leitungen nimmt viel Zeit in Anspruch und ist kostenintensiv. Zweiter Nachteil der Reinigung mit Wasser, ist die Bildung von Salzsäure durch Hydrolyse von Chlorsilanresten und Metallchloriden und/oder Organometallhalogeniden und/oder Mischungen aus Metallhalogeniden/Organometallhalogeniden, welche die Rohrleitungen angreift.

[0003] Acetonitril wird als Lösungsmittel für Aluminiumchlorid beschrieben [Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Weinheim : Wiley-VCH, ISSN 0372-7874 Vol. 511 (4. 1984), S. 148].

[0004] US4221674A beschreibt den Einsatz von organischen Nitrilen im Gemisch mit organischem Lösungsmittel bei der Reinigung metallischer Oberflächen zur Entfernung polymerer organischer Verbindungen

[0005] US3519458A lehrt, dass Flussmittel, die anorganische Chloride enthalten, von Eisenoberflächen entfernt werden können durch Gemische aus Alkylamin und organischem Lösungsmittel, wie Butyldiglykolether.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von technischen Anlagenteilen von Verunreinigungen, die ausgewählt werden aus Metallhalogeniden, Organometallhalogeniden und Silanen und Mischungen davon, bei dem die Anlagenteile mit einem flüssigen Nitril oder mit einer Lösung eines Nitrils in einem aprotischen Lösungsmittel behandelt werden.

[0007] Die Verunreinigungen, insbesondere die Metallhalogenide bilden Beläge in den Anlagenteilen. Die Verunreinigungen lassen sich mit Nitrilen leicht aus den technischen Anlagenteilen herauslösen. Die Beläge in den Leitungen werden an- oder aufgelöst und ausgewaschen. Nach der Reinigung der Anlagenteile werden diese wieder getrocknet und in Betrieb genommen. Die Rückstände der Reinigung können einfach ausgespült und fachgerecht z.B. durch Verbrennung entsorgt werden.

[0008] Durch Reinigung von Anlagenteilen mit Nitrilen

werden die zeit- und kostenintensive Demontage und Reinigung mit Wasser eingespart. Da die Leitungen nicht mehr mit saurem Wasser in Kontakt kommen, wird die Lebensdauer der Anlagenteile verlängert.

[0009] Die Verunreinigungen sind insbesondere mit Wasser zu Säuren hydrolysierende Metallhalogenide und Organometallhalogenide, insbesondere Organometallchloride. Beispiele sind Organometallchloride und Chloride von Eisen, wie FeCl_2 , FeCl_3 , Kobalt, Nickel, Chrom, Titan, Kupfer, Zinn, Zink und bevorzugt $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, wobei **R** eine Organo- oder Organosilanfunktion, insbesondere Methyl und **x** die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten, insbesondere AlCl_3 .

[0010] Als Nitrile werden vorzugsweise eingesetzt die Nitrile von Mono- oder Polycarbonsäuren, die vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome, insbesondere 5 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten.

[0011] Bevorzugt sind die Nitrile der aliphatischen, gesättigten Monocarbonsäuren, wie Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure und der Fettsäuren mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen.

[0012] Bevorzugt sind auch die Dinitrile der aliphatischen, gesättigten Dicarbonsäuren, wie Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin- und Suberinsäure.

[0013] Bevorzugt sind Nitrile mit einem Siedepunkt von mindestens 120°C bei 1013 hPa, insbesondere mindestens 150°C bei 1013 hPa.

[0014] Insbesondere bevorzugt ist Adipodinitril, welches bei 295°C bei 1013 hPa siedet und aufgrund seiner zwei Nitrilgruppen im Molekül eine starke komplexierende Wirkung auf Metallionen aufweist. Adipodinitril ist ein wichtiges Intermediate zur Herstellung von Polyamiden und daher leicht und kostengünstig verfügbar.

[0015] Falls Lösungen von Nitrilen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120°C bei 1013 hPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Di-isopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Siloxane, insbesondere lineare Dimethylpolysiloxane mit Trimethylsilylendgruppen mit bevorzugt 0 bis 6 Dimethylsiloxaneinheiten, oder cyclische Dimethylpolysiloxane mit bevorzugt 4 bis 7 Dimethylsiloxaneinheiten, beispielsweise Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan;

Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Di-isopropylketon, Methyl-isobutylketon (MIBK); Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethyl-isobutytrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

[0016] Die Konzentration der Nitrile in den aprotischen Lösungsmitteln beträgt vorzugsweise mindestens 1 g/l,

besonders bevorzugt mindestens 5 g/l, insbesondere mindestens 10 g/l.

[0017] Das Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C, insbesondere von 15°C bis 30°C durchgeführt.

[0018] Das Verfahren wird vorzugsweise bei einem Druck von 500 hPa bis 2000 hPa, insbesondere von 900 hPa bis 1200 hPa durchgeführt.

[0019] In einer besonderen Ausführungsform werden Anlagenteile gereinigt, in welchen Silane, ausgewählt aus Methylchlorsilanen und Chlorsilanen verarbeitet werden. Aus diesen Anlagenteilen wird $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, insbesondere AlCl_3 mit hochsiedenden Organochlorsilanen entfernt. Für diese Anlagenteile ist Acetonitril weniger geeignet, denn Acetonitril hat einen Siedepunkt von 82°C bei 1013 hPa, und damit einen merklichen Dampfdruck bei Raumtemperatur. Hoher Dampfdruck erschwert die Verwendung von Acetonitril in der Reinigung von Rohrleitungen, da Acetonitril brennbar ist. Acetonitril darf auch nicht in Silangemische der Destillation eingeschleppt werden, da der Siedepunkt sehr nah bei Chlorsilanen oder Methylchlorsilanen liegt und dann selbst zur Verunreinigung würde. Für diese Anlagenteile werden Nitrile alleine oder zusammen mit aprotischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von mindestens 120°C bei 1013 hPa eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist Adipodinitril.

[0020] Beispiele für Anlagenteile sind Rohrleitungen, Rührkessel, Rohrreaktoren, Destillationskolonnen und deren Einbauten und Packungen, Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Kurzwegdestillationen inklusive deren Einbauten wie z.B. Wischer in Dünnschichtverdampfern, aber auch Wärmetauscher und Behälter, wie Tanks und Kolben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von technischen Anlagenteilen von Verunreinigungen, die ausgewählt werden aus Metallhalogeniden, Organometallhalogeniden und Silanen und Mischungen davon, bei dem die Anlagenteile mit einem flüssigen Nitril oder mit einer Lösung eines Nitrils in einem aprotischen Lösungsmittel behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Metallhalogenide und Organometallhalogenide ausgewählt werden aus Organometallchloriden und Chloriden von Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Titan, Kupfer, Zinn, Zink und Al.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem die Nitrile von Mono- oder Polycarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem eine Lösung von Nitrilen

in einem aprotischen Lösungsmittel eingesetzt wird, das ausgewählt wird aus Ethern, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Kohlenwasserstoffen, Siloxanen, Ketonen, Estern, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol und Gemischen dieser Lösungsmittel.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem Anlagenteile gereinigt werden, in welchen Silane, ausgewählt aus Methylchlorsilanen und Chlorsilanen verarbeitet werden, wobei AlCl_3 entfernt wird und Nitrile und gegebenenfalls aprotische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 120°C bei 1013 hPa eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem Adipodinitril eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der oder mehreren vorangehenden Ansprüche, bei dem die Anlagenteile ausgewählt werden aus Rohrleitungen, Rührkesseln, Rohrreaktoren, Destillationskolonnen und deren Einbauten und Packungen, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Kurzwegdestillationen inklusive deren Einbauten, Wärmetauschern und Behältern.

Claims

1. Method of cleaning industrial plant components to remove contaminants selected from silanes, metal halides, organometallic halides and mixtures thereof wherein said method comprises treating the plant components with a liquid nitrile or with a solution of a nitrile in an aprotic solvent.
2. Method according to Claim 1 wherein the metal halides and organometallic halides are selected from chlorides and organometallic chlorides of iron, cobalt, nickel, chromium, titanium, copper, tin, zinc and aluminum.
3. Method according to one or more of the preceding claims wherein said method comprises employing nitriles of mono- or polycarboxylic acids comprising from 2 to 20 carbon atoms.
4. Method according to one or more of the preceding claims wherein said method comprises employing a solution of nitriles in an aprotic solvent selected from ethers, chlorinated hydrocarbons, hydrocarbons, siloxanes, ketones, esters, carbon disulfide and nitrobenzene and mixtures thereof.
5. Method according to one or more of the preceding claims wherein said method comprises cleaning

plant components in which silanes selected from chlorosilanes and methylchlorosilanes are processed wherein said method comprises removing AlCl_3 and employing nitriles and optionally aprotic solvents having a boiling point of at least 120°C at 1013 hPa.

6. Method according to one or more of the preceding claims wherein said method comprises employing adiponitrile.
7. Method according to one or more of the preceding claims wherein the plant components are selected from pipes, stirred tanks, tubular reactors, distillation columns and internals and packings thereof, thin film evaporators, falling film evaporators, short path distillation apparatuses including internals thereof, heat exchangers and vessels.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, selon lequel de l'adipodinitrile est utilisé.

- 5 7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, selon lequel les parties d'installations sont choisies parmi les canalisations, les cuves agitées, les réacteurs tubulaires, les colonnes de distillation et leurs éléments et garnissages, les évaporateurs à couche mince, les évaporateurs à film tombant, les distillations à court trajet, y compris leurs éléments, les échangeurs de chaleur et les contenants.

20

Revendications

1. Procédé de nettoyage de parties d'installations techniques pour éliminer les impuretés, qui sont choisies parmi les halogénures métalliques, les halogénures organométalliques et les silanes et leurs mélanges, selon lequel les parties d'installations sont traitées avec un nitrile liquide ou avec une solution d'un nitrile dans un solvant aprotique.
2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel les halogénures métalliques et les halogénures organométalliques sont choisis parmi les chlorures organométalliques et les chlorures de fer, de cobalt, de nickel, de chrome, de titane, de cuivre, d'étain, de zinc et d'Al.
3. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, selon lequel les nitriles d'acides mono- ou polycarboxyliques de 2 à 20 atomes de carbone sont utilisés.
4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, selon lequel une solution de nitriles dans un solvant aprotique est utilisée, qui est choisi parmi les éthers, les hydrocarbures chlorés, les hydrocarbures, les siloxanes, les cétones, les esters, le sulfure de carbone et le nitrobenzène et les mélanges de ces solvants.
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, selon lequel des parties d'installations dans lesquelles des silanes choisis parmi les méthylchlorosilanes et les chlorosilanes sont traités sont nettoyées, de l' AlCl_3 étant éliminé et des nitriles et éventuellement des solvants aprotiques ayant un point d'ébullition d'au moins 120°C à 1 013 hPa étant utilisés.

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4221674 A [0004]
- US 3519458 A [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Wiley-VCH, April 1984, vol. 511, 148 [0003]