

Zur Kinetik der direkten Synthese von Methylchlorsilanen

Von G. SADOWSKI und G. MEIER

Nünchritz, VEB Chemiewerk

Professor Richard Müller zum 75. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. Für die Bildung der Hauptprodukte bei der direkten Synthese von Methylchlorsilanen wurden partielle Reaktionsordnungen in bezug auf CH_3Cl und H_2 sowie scheinbare Aktivierungsenergien angegeben und im Zusammenhang mit Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus diskutiert.

Some Aspects of the Kinetics of the Direct Synthesis for Methylchlorsilanes

Abstract. In this paper are presented partial orders of reaction according CH_3Cl and H_2 for the formation of the main products in the direct synthesis of methylchlorsilanes and also stated the apparent activation energies of this reactions. Both the orders of reaction and the activation energies are discussed in connection with ideas of the reaction mechanism.

Einleitung

Der von ROCHOW [1] und MÜLLER [2] unabhängig voneinander aufgefundene direkte Syntheseweg für Organohalogensilane beruht auf einem technisch nur sehr selten verwendeten Typ heterogenkatalytischer Reaktionen, der durch die Beteiligung von zwei festen Phasen gekennzeichnet ist. Bedeutung erlangte vor allem die Synthese von Methylchlorsilanen mit der Hauptreaktion



Da die bisher bekannten kinetischen Angaben widersprüchlich und lückenhaft waren, nahmen wir Messungen mit technisch verwendeten Einsatzstoffen vor. Sie fanden in einem Wirbelschichtreaktor statt, um hohe Stoffübergänge und ausreichend isotherme Bedingungen zu realisieren.

Ergebnisse

Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit konnte nachgewiesen werden, daß die Filmdiffusion an den Kornoberflächen keinen Einfluß auf den Umsatz ausübt, also im reaktionskinetischen Gebiet gearbeitet wurde. Die Porendiffusion schied von vornherein aus, da die Einsatzstoffe als kompakte Körner ohne innere Oberfläche vorlagen.

Messungen bei verschiedenen CH_3Cl -Konzentrationen, die durch Verdünnen mit N_2 erzeugt wurden, erlaubten die Bestimmung der Reaktionsordnungen in bezug auf CH_3Cl für die Bildung von Dimethyldichlorsilan (DDS), Methyltrichlorsilan (MTS) und Methylchlorosilan (MDS) (Tab. 1).

Tabelle 1 Reaktionsordnungen $n_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ für die Bildung von Dimethyldichlorsilan (DDS), Methyltrichlorsilan (MTS) und Methylchlorosilan (MDS), bezogen auf CH_3Cl

Temperatur [°C]	$n_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ für die DDS-Bildung	$n_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ für die MTS-Bildung	$n_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ für die MDS-Bildung
320	1,1	0,7	1,0
340	1,2	1,0	1,2
360	1,4	1,1	1,4

Durch Einsatz von Mischungen aus CH_3Cl und H_2 als Reaktionsgas konnten unter Verwendung der Werte aus Tab. 1 auch die Ordnungen in bezug auf H_2 ermittelt werden (Tab. 2).

Tabelle 2 Reaktionsordnungen n_{H_2} für die Bildung von Dimethyldichlorsilan (DDS), Methyltrichlorsilan (MTS) und Methylchlorosilan (MDS), bezogen auf H_2

Temperatur [°C]	n_{H_2} für die DDS-Bildung	n_{H_2} für die MTS-Bildung	n_{H_2} für die MDS-Bildung
320	-0,3	-0,4	+0,2
340	-0,3	-0,5	+0,2
360	0,0	-0,7	+0,4

Die scheinbaren Aktivierungsenergien für denselben Temperaturbereich von 320 bis 360°C sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Scheinbare Aktivierungsenergie für die Bildung von Dimethyldichlorsilan (DDS), Methyltrichlorsilan (MTS) und Methylchlorosilan (MDS) im Temperaturbereich von 320–360°C

Reaktionsprodukt	scheinbare Aktivierungs- energie in kcal · mol ⁻¹
DDS	7,9
MTS	17,3
MDS	25,1

Diskussion

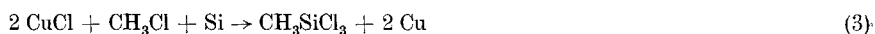
Die Teilnahme der Feststoffe Si und Cu an der direkten Synthese bedingt eine Überlagerung von Transportvorgängen und chemischen Reaktionen. Dieser komplexe Charakter der Reaktion drückt sich in den gebrochenen, temperaturabhängigen Zahlenwerten für die Reaktionsordnungen aus. Aus der Literatur sind entsprechende Angaben bisher nur für die Bildung von DDS und MDS in

bezug auf CH_3Cl bekannt [3, 4]. Sie stimmen mit unseren Ergebnissen weitgehend überein. Der Wert für MTS wurde für alle Meßtemperaturen niedriger als für DDS und MDS gefunden und bestätigt die praktische Erfahrung, daß bei CH_3Cl -Überschuß die Bildung des MTS vermindert wird.

Da als Nebenprodukt der direkten Synthese auch H_2 entsteht und sich im Gasgemisch anreichern kann, wurde sein Einfluß ebenfalls näher untersucht. Gemäß der ermittelten Reaktionsordnung besteht er bei der DDS-Bildung nur in einer leichten, mit steigender Temperatur abnehmenden Hemmung, die auf einer geringfügigen Konkurrenzadsorption an den Reaktionszentren beruhen kann. Beim MDS ist dagegen ein positiver Einfluß des H_2 auf die Bildungsgeschwindigkeit zu erkennen. Er wird verständlich, wenn man die Entstehung des MDS gemäß



voraussetzt [5] und die Wirkung des H_2 in einer gesteigerten Bereitstellung von HCl sieht. Letzteres entsteht entweder durch Reduktion des CuCl , das stets in Feststoffgemisch unter Synthesebedingungen nachweisbar ist [6], oder durch Reaktion von H_2 mit CH_3Cl . Die verminderte CuCl -Konzentration erklärt gleichzeitig die merklich negative Ordnung, mit der H_2 auf die MTS-Bildung einwirkt. MTS entsteht im letzten Schritt eines Transportvorganges, durch den das zunächst inaktive, mechanisch beigemischte Cu als CuCl an die Si-Oberfläche gelangt, wo es nach



in feinverteilter, katalytisch aktiver Form wieder abgeschieden wird. Dies geht aus Ergebnissen hervor, die wir bei der Untersuchung der Aktivierungsphase erhielten [7]. In der Hauptreaktionsphase, die sich an die Aktivierung anschließt und in der auch unsere kinetischen Messungen erfolgten, verläuft der Cu-Transport nur noch in dem Maße, in dem Cu durch die Reaktion den innigen Kontakt zum Si verliert und erneut aktiviert werden muß. Die Produktverteilung bleibt in diesem Stadium im Gegensatz zur Aktivierungsphase weitgehend konstant.

Der von uns bestimmte Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie der DDS-Bildung liegt an der unteren Grenze der zwischen 10 und 30 kcal · mol⁻¹ angegebenen Literaturwerte [6, 3, 8]. Einen damit weitgehend übereinstimmenden Wert fanden Bearbeiter [8], denen ebenfalls die getrennte Erfassung der DDS-Bildung gelang, während in anderen Arbeiten die Herkunft der Werte entweder nicht eindeutig ausgewiesen ist [4] oder der Gesamtumsatz des CH_3Cl zugrunde gelegt wurde. Unsere Werte für MTS und MDS liegen gegenüber DDS wesentlich höher. Darin drückt sich wahrscheinlich der nicht katalysierte Verlauf der MTS-Bildung aus. Auch für die MDS-Entstehung, die ja gemäß Gl. (2) als katalytische Analogreaktion zur DDS-Synthese Gl. (1) angesehen werden kann, muß man vorgelagerte, nicht katalytisch verlaufende Schritte als geschwindigkeitsbestimmend ansehen.

Aus den gefundenen Unterschieden in den scheinbaren Aktivierungsenergien leitet sich ein zunehmender Anteil der Nebenprodukte bei steigender Reaktions-temperatur ab, der qualitativ auch von allen bisherigen Bearbeitern bestätigt wurde und den Erfahrungen mit technischen Anlagen entspricht.

Experimenteller Teil

Als Einsatzstoffe wurden je Ansatz 540 g technisches Si mit 94 Masse-% Si in der Körnung 0,1...0,3 mm, 60 g technisches Cu-Pulver sowie 1,5 g Zn-Staub, der als Promotor diente, in einem elektrisch beheizten und temperaturgeregelten Wirbelschichtreaktor von 40 mm Durchmesser mit vorgetrocknetem CH_3Cl zur Reaktion gebracht. Die Messungen erfolgten nach Ablauf der Aktivierungsphase, die mit einem empirisch ermittelten Aufheizprogramm in drei bis vier Stunden durchlaufen wurde. Zur gaschromatographischen Analyse wurden mittels einer verstellbaren Sonde Gasproben aus verschiedenen Höhen der Wirbelschicht in Abständen von 5 min entnommen. Bei Umsätzen des CH_3Cl von maximal 15% und experimentell bestätigtem linearem Konzentrationsanstieg in der Schicht wurden die Meßwerte nach den für Differentialreaktoren gültigen Beziehungen ausgewertet. Durch Vergleichsmessungen wurde bestätigt, daß Aktivitätsminderungen, die durch den Si-Verbrauch zu erwarten waren, während jeder Meßreihe innerhalb der Fehlergrenzen bleiben. Stickstoff und Wasserstoff wurden vor dem Einsatz von Sauerstoff und Wasserdampf befreit, da andernfalls eine irreversible Vergiftung der Reaktionsmischung auftrat.

Literatur

- [1] E. G. ROCHOW, U.S. Patent 2380995 (Anm. 26. 9. 1941). J. Amer. Chem. Soc. **67**, 963 (1945).
- [2] R. MÜLLER, D.R.P. Anm. C 57, 411 (6. 6. 1942). Chem. Techn. **2**, 41 (1950).
- [3] A. P. BELYJ, A. J. GORBUNOV, S. A. GOLUBZOV, R. M. FLID u. N. S. FEIDSTEJN, Zh. Prikl. Khim. **43**, 2317 (1970).
- [4] A. J. GORBUNOV, A. P. BELYJ u. G. G. FILIPPOV, Chimija i tehnologija elementoorganiceskich soedinenija, Trudy, Vypusk I, S. 32, NIITECHNIM, Moskau 1972.
- [5] J. JOKLIK, V. BAZANT, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **29**, 834 (1964).
- [6] R. J. H. VOORHOEVE, Organohalosilanes, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, New York, London 1967.
- [7] G. SADOWSKI u. G. MEIER, React. Kinet. Catal. Lett. **7**, 1 (1977).
- [8] N. P. LOBUSEVIC et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1963**, 1757.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1978.

Anshr. d. Verf.: Dr. G. SADOWSKI, Techn. Univ., DDR-8027 Dresden, Mommsenstraße 13;
Dr. G. MEIER, VEB Chemiewerk Nünchritz, DDR-8401 Nünchritz 2, bei Riesa