



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 152 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 F 7/16

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 F / 330 010 0	(22)	27.06.89	(44)	21.03.91
(31)	213,29S	(32)	20.06.88	(33)	US
	364,031		13.06.89		
(71)	siehe (73)				
(72)	Lewis, Kenrick M., GD; Cameron, Rudolph A., JM; Larnerd, Jeffrey M., US; Kanner, Bernard (nmn), US				
(73)	UNION CARBIDE CORPORATION, Danbury, Connecticut 06817, US				
(74)	internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE				

(54) Direktsyntheseverfahren zur selektiven Produktion von Organohalogenhydrosilanen

(55) aktiviertem Silizium; Gemisch eines Organohalogenids; katalytische Menge; Katalysator; Kohlenwasserstoff-Gruppe; Kohlenstoffatom; Halogenatom

(57) Die Erfindung betrifft ein Direktsyntheseverfahren zur selektiven Produktion von Organohalogenhydrosilan durch katalytische Reaktion aktivierten Siliciums mit Gemischen aus Organohalogeniden und Wasserstoff in Gegenwart kontrollierter Konzentrationen ausgewählter Metallatome. Dieses Verfahren ist gekennzeichnet durch die allgemeine Formel $R_aH_bSiX_c$ durch die Reaktion von aktiviertem Silicium mit einem Gemisch eines Organohalogenids der allgemeinen Formel RX und Wasserstoff in Kontakt mit einer katalytischen Menge Katalysator bei erhöhter Temperatur, in der R eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen ist, X ein Halogenatom ist und a, b und c ganze Zahlen mit einem Wert, von 1 bis 2 sind, mit dem Vorbehalt, daß die Summe von $a + b + c = 4$ ist.

Patentansprüche:

1. Direktsyntheseverfahren zur selektiven Produktion von Organohalogenhydrosilanen, **gekennzeichnet** durch die allgemeine Formel



durch Reaktion von aktiviertem Silicium mit einem Gemisch eines Organohalogenids der allgemeinen Formel



und Wasserstoff in Kontakt mit einer katalytischen Menge Katalysator bei erhöhter Temperatur, in der R eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist; X ist ein Halogenatom und a, b und c sind ganze Zahlen mit einem Wert von 1 oder 2, mit dem Vorbehalt, daß die Summe von a + b + c = 4 ist, worin die Konzentration der folgenden Metallatome im aktivierten Silicium-Bett wie folgt ist:

- (i) Zn, Sb und Cd, zusammen oder einzeln, weniger als 0,05 Gew.-% des Silicium;
 - (ii) Sn weniger als 0,01 Gew.-% des Siliciums;
 - (iii) Ni von etwa 0,001 – etwa 0,02 Gew.-% des Siliciums;
 - (iv) Cr von etwa 0,001 – etwa 0,06 Gew.-% des Siliciums; und
 - (v) Cu bis zu etwa 10 Gew.-% des Siliciums.
2. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet** durch die Konzentrationen der genannten Metalle
- (i) Zn, Sb und Cd, einzeln oder zusammen, weniger als 0,01 Gew.-%;
 - (ii) Sn weniger als 0,005 Gew.-%;
 - (iii) Ni von etwa 0,002 bis etwa 0,01 Gew.-%;
 - (iv) Cr weniger als etwa 0,04 Gew.-% und
 - (v) Cu von etwa 0,05 – etwa 3 Gew.-%.
3. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet** durch die Konzentration der genannten Metalle
- (i) Zn, Sb und Cd, einzeln oder zusammen, weniger als 0,005 Gew.-%;
 - (ii) Sn weniger als 0,0005 Gew.-%;
 - (iii) Ni von etwa 0,004 – etwa 0,008 Gew.-%;
 - (iv) Cr von etwa 0,005 – etwa 0,01 Gew.-%; und
 - (v) Cu von etwa 0,5 – etwa 1,5 Gew.-%.
4. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Methyl und X Chlor ist.
5. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator (v) ein Kupfer-, Silber- oder Kupfer-Silber-Mischkatalysator ist.
6. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die selektiv produzierten Organohalogenhydrosilane ein Gemisch aus R_2SiHX und $RSiHX_2$ sind, worin R und X wie in Anspruch 1 definiert sind, und daß das genannte Organohalogenid Methylchlorid ist, der genannte Katalysator ein Kupferkatalysator und die Gesamtkonzentration von Zn + Sb + Cd geringer als 0,0008 Gew.-% ist, daß die Sn-Konzentration etwa 0,0003 Gew.-%, die von Ni etwa 0,0018 Gew.-% und die von Cr etwa 0,006 Gew.-% beträgt.
7. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem genannten aktivierten Silicium-Bett etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% eines Silicids von Calcium, Magnesium oder Kupfer anwesend sind.
8. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die genannten, selektiv produzierten Organohalogenhydrosilane ein Gemisch aus R_2SiHX und $RSiHX_2$ bilden, daß das genannte Organohalogenid Methylchlorid ist, und daß der genannte Katalysator ein Kupfer-Katalysator ist und wobei in dem genannten aktivierten Silicium-Bett etwa 2 bis etwa 8 Gew.-% Calciumsilicid anwesend sind.
9. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Druck Atmosphärendruck ist.
10. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Druck ein superatmosphärischer Druck ist.

11. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Methyl und X Chlor ist.
12. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die selektiv produzierten Organohalogenhydrosilane ein Gemisch aus R_2SiHX , $RSiHX_2$ und $RSiH_2X$ sind, worin R und X wie in Anspruch 1 definiert sind, daß das genannte Organohalogenid Methylchlorid und der genannte Katalysator ein Kupfer-Katalysator ist.
13. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem genannten aktivierten Silicium-Bett von etwa 2 bis etwa 8 Gew.-% Calciumsilicid anwesend sind.
14. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Methyl und X Chlor ist.
15. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Hilfsmittel in das aktivierte Silicium-Bett eingeführt wird aus (i) einem Halogensilan der allgemeinen Formel



worin d einen Wert von 0 bis 3 und e einen Wert von 1 bis 4 hat und die Summe von d + e = 4 ist; oder (ii) ein Organohalogensilan der allgemeinen Formel



worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist und f einen Wert von 1 bis 3 hat; oder (iii) ein Organohalogensilan der allgemeinen Formel



wie in Anspruch 1 definiert.

16. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hilfsmittel während der Silicium-Aktivierung eingeführt wird.
17. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hilfsmittel während des Ablaufs der Direktsynthesreaktion in das aktivierte Silicium eingespritzt wird.
18. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Promotor in das aktivierte Silicium eingeführt wird, wobei der Promotor aus der Gruppe Nickel, Chrom, Rhodium und Palladium ist.
19. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Promotor das Nickel-Atom in einer Konzentration von etwa 0,002 bis etwa 0,08 Gew.-% des aktivierten Siliciums ist.
20. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Promotor das Chrom-Atom in einer Konzentration von etwa 0,005 Gew.-% des aktivierten Siliciums ist.
21. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Promotor das Rhodium-Atom in einer Konzentration bis zu etwa 1 Gew.-% des aktivierten Siliciums ist.
22. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Promotor das Palladium-Atom in einer Konzentration bis zu etwa 0,5 Gew.-% des aktivierten Siliciums ist.
23. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren in einem Festbettreaktor ausgeführt wird.
24. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hilfsmittel Dimethyldichlorsilan ist.
25. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hilfsmittel Methyltrichlorsilan ist.
26. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hilfsmittel Trimethylchlorsilan ist.
27. Aktivierte Silicium-Zusammensetzung, **gekennzeichnet**, zur Verwendung in der Direktsynthese von Organohalogenhydrosilanen der allgemeinen Formel



(I)

durch die Reaktion des aktivierten Siliciums mit einem Gemisch eines Organohalogenids der allgemeinen Formel RX

- und Wasserstoff, bestehend aus Silicium und
- (i) Zn, Sb und Cd, einzeln oder zusammen, in einer Menge von weniger als 0,05 Gew.-% des Siliciums;
 - (ii) Sn in weniger als 0,01 Gew.-% des Siliciums;
 - (iii) Ni in etwa 0,001 bis etwa 0,02 Gew.-% des Siliciums;
 - (iv) Cr in etwa 0,001 bis etwa 0,006 Gew.-% des Siliciums; und
 - (v) Cu bis zu etwa 10 Gew.-% des Siliciums.
28. Aktivierte Silicium-Zusammensetzung nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Zusammensetzung enthält:
Silicium und
- (i) Zn, Sb und Cd, einzeln oder zusammen, in einer Menge von weniger als 0,01 Gew.-%;
 - (ii) Sn, weniger als 0,005 Gew.-%;
 - (iii) Ni mit etwa 0,002 bis etwa 0,01 Gew.-%
 - (iv) Cr, weniger als etwa 0,04 Gew.-%; und
 - (v) Cu mit etwa 0,05 bis etwa 3 Gew.-%.
29. Aktivierte Silicium-Zusammensetzung nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Zusammensetzung enthält:
Silicium und
- (i) Zn, Sb und Cd, einzeln oder zusammen, in einer Menge von weniger als 0,005 Gew.-%;
 - (ii) Sn mit weniger als 0,0005 Gew.-%;
 - (iii) Ni mit etwa 0,004 bis etwa 0,008 Gew.-%;
 - (iv) Cr mit etwa 0,0005 bis etwa 0,01 Gew.-%; und
 - (v) Cu mit etwa 0,5 bis etwa 1,5 Gew.-%.
30. Aktivierte Silicium-Zusammensetzung nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Zusammensetzung enthält:
Silicium in dem die Gesamtkonzentration Zn + Sb + Cd geringer als 0,0008 Gew.-% ist, wobei die Konzentration von Sn, etwa 0,0003 Gew.-%, die Ni-Konzentration etwa 0,0018 Gew.-% und die Cr-Konzentration etwa 0,006 Gew.-% beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Direkt-Synthese-Verfahren zur Produktion von Organohalogenhydrosilanen durch katalytische Reaktion von aktiviertem Silicium mit einem Gemisch von Organohalogeniden und Wasserstoff und den aktivierten Siliciumkatalysatoren an sich. Insbesondere betrifft sie ein Direkt-Synthese-Verfahren, das erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten durch Steuerung der Konzentration der Spurenmetalle zeigt, die in dem Reaktionsgemisch anwesend sind, und den verwendeten Reaktortyp, sowie die verbesserte Geschwindigkeit, Stabilität und Selektivität der Reaktion durch angemessene Zugabe ausgesuchter Metalladditive, angemessene Zugabe von Halogensilanen und/oder Organohalogen-silanen während des Reaktionsverlaufs von außen.

In der nachfolgenden Beschreibung werden wiederholt die verschiedensten Begriffe und Abkürzungen verwendet. Um ein rechtzeitiges Verstehen ihrer Bedeutung zu erleichtern, folgen ihre Definitionen:

- Direkt-Synthese = das Ein-Stufen-Syntheseverfahren dieser Erfindung, wodurch Organohalogenhydrosilane selektiv und direkt produziert werden durch die Reaktion von aktiviertem Silicium mit einem Gemisch eines Organohalogenids und Wasserstoff in Gegenwart kontrollierter Mengen spezieller Metallatome und unter speziellen Reaktionsbedingungen (beides wie nachstehend definiert) sowie in Kontakt mit einem Katalysator in einem Festbett-, Röhrbett-, Fließbett- oder Schlammphasen-Reaktor;
- Organohalogen-hydrosilane = eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel $R_nSiH_{4-n}X_m$, wie nachstehend eingehender definiert, wie sie in der besonderen gegebenen Situation anwendbar sind;
- MeSiH = eine oder mehrere Organosilan-Verbindungen der Methylchlorhydrosilane der Formeln CH_3SiHCl_2 , $(CH_3)_2SiHCl$ und CH_3SiH_2Cl ;
- DH = CH_3SiH_2Cl ;
- DM = $(CH_3)_2SiHCl$;
- MD = CH_3SiHCl_2 ;
- Organohalogen-silane = eine oder mehrere der Organosilan-Verbindungen der allgemeinen Formel R_nSiX_{4-n} , wie sie nachstehend eingehender definiert werden, wie sie in der besonderen, gegebenen Situation anwendbar sind;
- M = $(CH_3)_3SiCl$;
- T = CH_3SiCl_3 ;
- D = $(CH_3)_2SiCl_2$;
- Halogen-silane = eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel H_nSiX_{4-n} , wie sie nachstehend eingehender definiert werden, wie sie in der besonderen, gegebenen Situation anwendbar sind;
- TC = $HSiCl_3$;

HVS	= die höher siedende Fraktion, oberhalb etwa 70°C bei Atmosphärendruck, im allgemeinen hauptsächlich Methylchlorosilane;
tr	= Spur (trace), weniger als = ,05 Gew.-% durch Gaschromatographie;
GC	= Gaschromatographie;
GC/MS	= Gaschromatographie/Massenspektrometer;
GC/FTIR	= Gaschromatographie/Fourier-Transformationsinfrarotspektroskopie;
o. d.	= Außendurchmesser;
i. d.	= Innendurchmesser;
M ² /g	= Quadratmeter pro Gramm;
BET	= Braunauer-Emmett-Teller;
NA	= nicht analysiert;
ND	= nicht festgestellt;
Me	= Methyl-.

Charakteristk des bekannten Standes der Technik

Die Produktion von Silanen, ob Halogensilane oder Organohalogenasilane oder Organohalogenhydrosilane, sind lange bekannt. Die Organohalogenhydrosilane haben viele Anwendungen gefunden und sind im allgemeinen nützliche Zwischenprodukte für die Synthese von Organosilicium-Kupplungsmitteln, silicon-oberflächenaktiven Verbindungen und bei der Hydrosilylierung und Redistributionsreaktionen. Tatsächlich entstand nach diesen Verbindungen solch ein Bedarf, daß die Lieferung von Organohalogenhydrosilanen, die mit den herkömmlichen Verfahren erhältlich sind, oft nicht ausreichend war.

Das Direkt-Reaktionsverfahren, beschrieben im US-Patent 2.380.995, erteilt an Rochow, gibt die Reaktion von Silicium mit einem Methylhalogenid in Gegenwart eines Katalysators an. Dieses Verfahren produziert jedoch ein Gemisch von Siliciumprodukten, wobei die Methylhalogenhydrosilane nur in geringen Mengen gebildet werden und nur ein kleinen Teil des Gemisches, im allgemeinen weniger als etwa 5 Gew.-% $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und weniger als etwa 1 Gew.-% $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ und gar kein $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$, wenn das Methylhalogenid Methylchlorid ist, ausmachen. Die Hauptmenge der gebildeten Produkte besteht aus HSiCl_3 , SiCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ sowie Disilanen der Struktur $(\text{CH}_3)_x\text{Si}_2\text{Cl}_{6-x}$ und einer Anzahl von Disilamethanen, Siloxanen und Kohlenwasserstoffen, wie in den US-Patenten 2.598.435, 2.681.355 und 2.709.176 gezeigt. Diese Gemische erfordern komplexe Destillationsverfahren, um die geringen Mengen von Methylchlorhydrosilanen, die gebildet wurden, von Kohlenwasserstoff-Nebenprodukten mit ähnlichen Siedepunkten zu isolieren und zu reinigen, wie es in den US-Patenten 3.704.260, erteilt am 28. November 1972 an M. J. Wynn, und 4.181.673, erteilt an H. Schumann et al., ersichtlich ist.

Voorhoeve (Organohalosilanes: Precursors to Silicones, Elsevier, N. Y., 1967, S. 190-201) beschreibt $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiHCl}_2$ als das Hauptprodukt der direkten Reaktion von Ethylchlorid mit kupferaktiviertem Silicium. Die wünschenswerteren Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiH}_2\text{Cl}$ entstehen nicht, auch wenn Wasserstoff zusammen mit dem Ethylchlorid unter Druck zugegeben wird, wie weiter in der Deutschen Offenlegungsschrift 859.164, veröffentlicht am 11. Dezember 1952, und bei Turetskaya et al., Khim. Prom., S. 18 (1963) gezeigt wird. Diese Verfahren sind nicht in der Lage, alle drei gewünschten Organohalogenhydrosilane in ausreichend hoher Ausbeute und/oder Selektivität zu produzieren.

Obwohl verschiedene Methoden zur Darstellung von Silanen unter Verwendung von Wasserstoff, Chlorwasserstoff oder Metallhydriden veröffentlicht worden sind, ist keine in der Lage, den wachsenden Bedarf an Organohalogenhydrosilanen zu decken. Katalytische Hydrierverfahren zur Synthese von $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ und $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ aus Methylchlorosilanen werden in den US-Patenten 3.639.105, erteilt am 1. Februar 1972 an W. H. Atwell et al., und 4.059.608, erteilt am 22. November 1977 an Calas et al., und 4.079.071, erteilt am 14. März 1978 an R. S. Neale, beschrieben. Diese Verfahren erfordern die Verwendung von Disilanen als Ausgangsmaterial, die Disilane repräsentieren jedoch nur einen Bruchteil des Produktes, das gewöhnlich in einem direkten Reaktionsverfahren erhalten wird. Zum Beispiel bilden die in dem US-Patent 4.500.724, erteilt am 19. Februar 1985 an Ward et al., erhaltenen Disilane etwa 1 bis 6 Gew.-% der produzierten Silane. Weiter sind die erzeugten Disilane in typischer Weise in $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}/_2$ mangelhaft vertreten, was zu hohen Ausbeuten an $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ führt. Die Hydrochlorierung von Disilanen führt, wie in den US-Patenten 2.709.176, loc. cit., 2.842.580 und bei Calas et al., J. Organomet. Chem., 225, 117-130 (1982) beschrieben, typischerweise zu mehr CH_3SiCl_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und nicht zu $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ oder $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$.

Versuche zur direkten Hydrierung von Alkylhalogenasilanen zu Alkylhalogenhydrosilanen waren ebenfalls erfolglos. Die Reaktion ist langsam, auch bei Temperaturen von mehr als etwa 1000°C und Drucken von etwa 1500 psig bei Verwendung eines Pd-Katalysators (Japanisches Patent 82-47917; US-Patent 2.595.620). Diese Reaktion führt zu einer weiteren Komplikation, da die Organohalogenhydrosilane der Formeln R_2SiHCl und RSiH_2Cl nicht hinreichend stabil sind, solch hohen Temperaturen zu widerstehen.

Synthesen von Alkylchlorhydrosilanen via die Metallhydridreduktion von Alkylchlorosilanen mit NaH, Chalk, J. Organomet. Chem., Vol. 21, 95 101 (1970); Antipin et al., Russ. J. Gen. Chem., Vol. 40, S. 789 (1970); US-Patent 3.704.261, erteilt am 28. November 1972 an Berger et al.; CaH_2 (Simon et al., J. Organomet. Chem., Vol. 206, S. 279 [1981]); NaBH_4 (US-Patent 4.115.426, erteilt am 19. September 1978 an Hillrod et al.) und LiAlH_4 (Eaborn et al., J. Organomet. Chem., Vol. 18, S. 371 [1969]) werden ebenfalls beschrieben. Sie werden nicht kommerziell praktiziert, wegen der relativ hohen Kosten der Metallhydride und der Notwendigkeit, sich auf stöchiometrische Mengen von Metallchloriden einzurichten, die im Verlaufe der Reduktion entstehen.

Die Ausbeute an Organohalogenhydrosilanen der Formel RHSiX_2 wird durch Verwendung von Gemischen aus Organochloriden (zum Beispiel CH_3Cl) und Halogenwasserstoff (zum Beispiel HCl) in der Rochow-Direktreaktionssynthese (siehe Gorchunow et al., Dokl. Akad. Nauk. SSR, Vol. 194, Seite 92 [1970]) gesteigert. Jedoch werden auch große Mengen des weniger erwünschten RSiX_3 gleichzeitig gebildet, und die Methode ist unökonomisch. Die Verwendung von Hydrogen-Organohalogenid- (zum Beispiel CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) Gemischen in der Rochow-Direktreaktionssynthese wird in folgenden Literaturstellen beschrieben: US-Patent 2.380.998, erteilt am 7. August 1945 an Sprung et al.; Britisches Patent 590.654 und 575.674; Deutsches Patent 859.164; Turetskaya et al., Khim. Prom., S. 18 (1963). Diese Veröffentlichungen beschreiben die gesteigerte Bildung von RHSiCl_2 , jedoch nicht von R_2SiHCl oder RSiH_2Cl .

DeCooker et al. beschreiben (J. Organomet. Chem., Vol. 99, S. 371 [1975]; Ph. D. Diss. Univ. Delft, Niederlande, 1976, Kapitel 5 und 6), daß die Zugabe von Zn, Cd und Al zu kupferaktiviertem Silicium, wie es in der Direktreaktionssynthese mit Gemischen von CH_3Cl und H_2 bei 300–370°C verwendet wird, die Selektivität für $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ verringert. Eine Zusammenfassung ihrer Ergebnisse wird in Tabelle 1 gezeigt. Die Daten zeigen, daß die Selektivität für Methylchlorhydrosilane durch hohe Wasserstoff-Partialdrucke und hohe Temperaturen begünstigt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind niedrig und sprunghaft, und eine stabile Kontaktmassenaktivität wird nicht erreicht (DeCooker, 1976, Ph. D. Diss., Kapitel 5, S. 57–63; Kapitel 6, S. 64–73), auch nicht bei Verwendung von 10 bis 15 Gew.-% Cu-Katalysator. Zusätzlich sind die Reaktionsleistungsparameter, wie das Verhältnis von $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ und das Gesamtvorherrschen der Methylchlorhydrosilane (zum Beispiel $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$) auch bei Wiederholung der Versuche variabel. Die Dissertation präsentiert kinetische Daten (Kapitel 6) der Direktsynthesereaktion von $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ an einer Kontaktmasse (zum Beispiel innige Mischung von Si, Cu und einer Kupfer-Silicium-Legierung), die 0,1 Gew.-% Zn und 0,05 Gew.-% Al enthält. Die maximal tolerierbaren Zn-, Cd- und Al-Niveaus führen jedoch zu einer hohen Selektivität der gewünschten Verbindung, und eine stabile Massenaktivität wird nicht definiert. Es ist bemerkenswert (Kapitel 6, S. 64), daß die Autoren niedrige Selektivität hinsichtlich der Methylchlorhydrosilane mit geringen CuCl-Konzentrationen assoziieren. Es gibt keine Bemerkungen im Hinblick auf das Arbeiten bei superatmosphärischen Drucken.

Das französische Patent 1.523.912 beschreibt die Direktreaktionssynthese von $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ mit $\text{CH}_3\text{Cl-H}_2$ -Gemischen bei 350–380°C und 0–2,5 at, in der die Selektivität für Methylchlorhydrosilane durch Zugabe von Metallsalzen der VIII. Gruppe (zum Beispiel Chloride, Oxalate und Formiate von Fe, Co, Ni) in Mengen von 0,3–10 Gew.-%, vorzugsweise 1,3–2 Gew.-% der Silicium-Kontaktmasse, erhöht wird. Die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ und $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ unter den in den Beispielen des Patentes illustrierten Bedingungen wird in Tabelle 2 gezeigt.

Im Gegensatz zu den Befunden von DeCooker (loc. cit.) beschreibt dieses französische Patent (Beispiele 5 und 8, Anspruch 6), daß 0,25–0,5 Gew.-% ZnCl_2 (äquivalent mit 0,12–0,25 Gew.-% Zn) vorteilhafterweise in die Masse eingeschlossen, die Selektivität für Methylchlorhydrosilane verbessert. Es gibt jedoch keine Bemerkungen hinsichtlich der Steuerung des Verhältnisses von $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ oder des günstigsten Bereichs der Wasserstoff-Partialdrucke oder der maximalen Toleranzniveaus der anderen Metalle wie Cd, Al oder Sn. Beispiele 8 verwendet 15 Gew.-% Cu, aber die günstigsten Kupferkatalysatorgehalte werden anderswo nicht beschrieben. Die Leistungsfähigkeit der Reaktion in Abwesenheit von Salzen der Metalle der VIII. Gruppe wird ebenfalls nicht beschrieben. Darüber hinaus zerstört die Durchführung der Synthese bei 2,5 Atmosphären-Druck und 350°C mit 2,5 Gew.-% NiCl_2 als Zusatz die Selektivität für $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ (vergleiche die Beispiele 1 und 3 der Tabelle 2).

Wie zu sehen ist, liefert die Literatur keinen geeigneten Direktsyntheseprozess, der geeignet wäre, die Anforderungen nach Organohalogenhydrosilanen zu befriedigen. Keine der Referenzen offenbart oder weist auf Prozeßbedingungen hin, die zu einer stabilen, reproduzierbaren Bildung von Organochlorhydrosilanen führen, insbesondere von Alkylchlorhydrosilanen, die beides ergeben, sowohl hohe Reaktionsgeschwindigkeiten als auch hohe Selektivität für Organohalogenhydrosilane mit guter Reproduzierbarkeit und Prozeßstabilität.

In der nachfolgenden Beschreibung werden wiederholt die verschiedensten Begriffe und Abkürzungen verwendet. Um ein rechtzeitiges Verstehen ihrer Bedeutung zu erleichtern, folgen ihre Definitionen:

Direkt-Synthese	= das Ein-Stufen-Syntheseverfahren dieser Erfindung, wodurch Organohalogenhydrosilane selektiv und direkt produziert werden durch die Reaktion von aktiviertem Silicium mit einem Gemisch eines Organohalogenids und Wasserstoff in Gegenwart kontrollierter Mengen spezieller Metallatome und unter speziellen Reaktionsbedingungen (beides wie nachstehend definiert) sowie in Kontakt mit einem Katalysator in einem Festbett-, Rührbett-, Fließbett- oder Schlammphasen-Reaktor;
Organohalogenhydrosilane	= eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}_4\text{H}_6\text{SiX}_n$, wie nachstehend eingehender definiert, wie sie in der besonderen gegebenen Situation anwendbar sind;
MeSiH	= eine oder mehrere Organosilan-Verbindungen der Methylchlorhydrosilane der Formeln $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ und $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$;
DH	= $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$;
DM	= $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$;
MD	= $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$;
Organohalogen-silane	= eine oder mehrere der Organosilan-Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}_4\text{SiX}_4 - d$, wie sie nachstehend eingehender definiert werden, wie sie in der besonderen, gegebenen Situation anwendbar sind;
M	= $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$;
T	= CH_3SiCl_3 ;
D	= $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$;
Halogen-silane	= eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{H}_4\text{SiX}_4 - d$, wie sie nachstehend eingehender definiert werden, wie sie in der besonderen, gegebenen Situation anwendbar sind;
TC	= HSiCl_3 ;
HVS	= die höher siedende Fraktion, oberhalb etwa 70°C bei Atmosphärendruck, im allgemeinen hauptsächlich Methylchlordisilane;
tr	= Spur (trace), weniger als 0,05 Gew.-% durch Gaschromatographie;
GC	= Gaschromatographie;
GC/MS	= Gaschromatographie/Massenspektrometer;
GC/FTIR	= Gaschromatographie/Fourier-Transformationsinfrarotspektroskopie;
o. d.	= Außendurchmesser;
i. d.	= Innendurchmesser;
M^2/g	= Quadratmeter pro Gramm;
BET	= Braunnauer-Emmet-Teller;
NA	= nicht analysiert;
ND	= nicht festgestellt;
Me	= Methyl-.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die vorgenannten Nachteile zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Direktsyntheseverfahren zur selektiven Produktion von Organohalogenhydrosilan zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Direktsyntheseverfahren zur selektiven Produktion von Organohalogenhydrosilanen, gekennzeichnet, durch die allgemeine Formel



durch Reaktion von aktiviertem Silicium mit einem Gemisch eines Organohalogenids der allgemeinen Formel



und Wasserstoff in Kontakt mit einer katalytischen Menge Katalysator bei erhöhter Temperatur, in der R eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist; X ist ein Halogenatom und a, b und c sind ganze Zahlen mit einem Wert von 1 oder 2, mit dem Vorbehalt, daß die Summe von a + b + c = 4 ist.

Unter den Gegenständen, die in dieser Erfindung beschrieben werden, kann ein einfaches Verfahren für die Direktsynthese von Organohalogenhydrosilanen in durchgehender, reproduzierbarer Weise erwähnt werden. Ein weiterer ist die Direktsynthese von Organohalogenhydrosilanen, in der die Geschwindigkeit allgemein hoch und reproduzierbar ist, ohne andererseits die Selektivität für Verbindungen zu beeinflussen, die Silicium-Wasserstoff-Bindungen haben, und die Gesamtkonversion des Siliciums. Andere Gegenstände ergeben sich aus dem nachstehenden.

Table 1: Direct Synthesis of $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ According to DeCooker*

H_2 Partial Press. (atom)	Si Conv., wt. %	Temp. °C	Cu wt. %	Zn wt. %	Al wt. %	DM mole %	MD mole %	T mole %	D mole %	Rate gm CH_3Cl / kg Si, Hr
0.55	20	332	10	—	—	32.7	37.6	3.4	23.4	75
0.55	40	332	10	—	—	30.8	23.8	9.9	33.1	100
0.75	55	332	10	—	—	33.1	45.7	6.9	12.5	75
0.55	65	332	10	—	—	24.4	51.1	4.8	17.3	85
0.55	25	332	10	0.1	0.05	17.5	30.8	4.7	45.8	40
0.75	50	332	10	0.1	0.05	28.5	56.7	2.7	10.3	40
0.75	60	332	10	0.1	0.05	17.5	70.3	2.7	5.0	50
0.58	20	370	10	0.1	0.05	23.0	26.6	5.3	42.1	180
0.58	50	370	10	0.1	0.05	31.6	39.5	3.2	23.9	290
0.55	20	334	15	0.1	0.05	13.4	29.5	3.2	49.5	65
0.55	40	334	15	0.1	0.05	17.4	36.0	4.1	39.6	75
0.55	70	334	15	0.1	0.05	8.0	62.4	12.7	5.4	50

* Data from Ph. D. Dissertation, Univ. Delft (1976), Chp. 5 and 6.

DM = $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, MD = $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, T = CH_3SiCl_3 , D = $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

Table 2: Direct Synthesis of $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ and $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ According to Fr. Pat. 1,523,912

Additive	Example	H_2 Vol. %	DM Wt. %	MD Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	Rate gm/kg Si, Hr	MD/DM	D/T
2,5 wt. % NiCl_2	1	35.7	8.0	27.3	20.8	40.4	149	3.41	1.94
2,5 wt. % CoCl_2	2	7.1	4.0	37.0	33.0	22.5	75	9.25	0.68
2 wt. % $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$	4	35.7	7.0	27.0	26.7	37.2	128.5	2.86	1.39
2 wt. % $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)$	6	35.7	8.8	30.8	17.6	36.8	97.6	3.5	2.09
2 wt. % $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$	5	35.7	15.5	32.9	13.2	34.2	145.8	2.12	2.59
0,25 wt. % ZnCl_2									
2 wt. % $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$	8	35.7	6.3	52.1	17.9	17.2	8.6	8.27	0.96
0,5 wt. % ZnCl_2									
2 wt. % NiCl_2	3	27.3	—	42.9	25.1	19.1	164	—	0.76

All experiments at 380°C, 0 atom. gauge except Example 3, which was run at 350°C, 2.5 atom. gauge.

DM = $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, MD = $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, T = CH_3SiCl_3 , D = $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

Diese Erfindung betrifft Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von Organohalogenhydrosilanen, die eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, Reproduzierbarkeit und Selektivität für solche Silane, wie auch eine Gesamtumwandlung des Siliciums. Die Verfahren bestimmen die Steuerung der Menge der anwesenden Spurenmetalle, die Art des verwendeten Reaktorsystems und die Zugabe bestimmter Zusätze zu dem System. Die kritischen Aspekte des Direktsyntheseverfahrens

dieser Erfindung erfordern es, zu erreichen, daß die primären Gegenstände des genannten Verfahrens die Steuerung der Konzentrationen bestimmter spezieller Metallatome im aktivierten Silicium-Bett, spezieller Hilfsmittel, die verwendet werden, und ihre Konzentrationen, der Einfluß der Zugabe von Calciumsilicid auf das aktivierte Silicium, auf die Reaktion und die Fähigkeit der direkten Produktion von Organohalogenhydrosilanen der Formel RH_2SiX durch Durchführung der Direktsynthese in einem Festbettreaktor bei hoher Selektivität und Geschwindigkeit, eine bisher noch nicht beschriebene Sache, sind.

Das Direktreaktionsverfahren zur Produktion von Silanen, offengelegt von Rochow, sind konventionellerweise in einem Gas-Feststoff-Reaktor durchgeführt, wie einem Festbett-, Rührbett-, Fließbett-Reaktor, die alle bekannt sind. In diesem konventionellen Verfahren wird ein Organohalogenid mit aktiviertem Silicium im Kontakt mit einem Katalysator, Promotoren und Hilfsmitteln umgesetzt zu Gemischen von Silanen. Die bisher beschriebenen Verfahren produzieren jedoch nicht ausreichend signifikante Mengen von Organohalogenhydrosilanen der allgemeinen Formel $R_aH_bSiX_c$, da die Bildung von Organohalogenhydrosilanen der allgemeinen Formel R_aSiX_{4-a} in beträchtlichem Ausmaß begünstigt ist. Im Hinblick auf den kommerziellen Bedarf und die Forderung nach Organohalogenhydrosilanen wurden viele Versuche unternommen, die Bildung dieser Verbindungen zu steigern, keiner von ihnen war genügend erforderlich. Die Direktsyntheseverfahren dieser Erfindung sind bei dieser Reaktion erfolgreich gewesen; sie haben die Produktion von Organohalogenhydrosilanen in durchgehender und reproduzierbarer Weise bei höheren Reaktionsgeschwindigkeiten, Ausbeuten und Selektivitäten als bisher gestattet. Die Mittel, durch die diese Vorteile nun erreicht wurden, waren vollständig unberechenbar und unerwartet.

In den Verfahren dieser Erfindung werden Organohalogenhydrosilane der allgemeinen Formel



(I)

durch das Direktsyntheseverfahren in erhöhter Menge und Selektivität produziert. In dieser Formel ist R ein aliphatisches oder aromatisches, gesättigtes oder ungesättigtes Kohlenwasserstoff-Radikal mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Alkyl oder Alkenyl mit bis zu etwa 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise bis etwa 6 Kohlenstoffatomen; Aryl, Alkaryl, Aralkyl mit 6 oder 10 Ringkohlenstoffatomen und worin die Alkyl-Gruppe wie oben definiert ist; Cycloalkyl mit 4-7 Ringkohlenstoffatomen, das mit Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen wie oben definiert substituiert sein kann; X ist ein Halogenatom, zum Beispiel Chlor, Brom, Iod und Fluor; a, b und c sind ganze Zahlen, die einen Wert von 1 oder 2 haben, mit dem Vorbehalt, daß die Summe von a + b + c vier ist. Unterarten der Formel sind Verbindungen der Formeln RH_2SiX , $RHSiX_2$ und R_2HSiX . Illustrativ für solche Verbindungen sind die unten tabellierten, wo die Komponenten und Werte für R, X, a, b und c der Verbindungen mit den obigen Formeln gezeigt werden.

Tabelle A

R	X	a	b	c
Methyl	Cl	1	2	1
Methyl	Cl	1	1	2
Methyl	Cl	2	1	1
Ethyl	Cl	1	2	1
Ethyl	Cl	1	1	2
Ethyl	Cl	2	1	1
Methyl	Br	1	2	1
Methyl	Br	2	1	1
Methyl	I	1	2	1
Ethyl	Br	1	2	1
Ethyl	Br	2	1	1
Pentyl	Cl	1	2	1
Phenyl	Cl	1	2	1
Phenyl	Cl	1	1	2
Phenyl	Cl	2	1	1
Phenyl	Br	1	2	1
Phenyl	Br	1	1	2
Phenyl	Br	2	1	1

Die verbesserten Direktsyntheseverfahren dieser Erfindung bestehen in der Umsetzung eines Organohalogenids der Formel RX , worin R und X wie vorstehend definiert sind, mit aktiviertem Silicium. Beispiele für geeignete Organohalogenide sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Phenylchlorid, Vinylbromid und ähnlich. Jedes Organohalogenid, von dem bekannt ist, daß es mit aktiviertem Silicium reagiert, kann verwendet werden, wobei diejenigen bevorzugt sind, die unter den angewendeten Reaktionsbedingungen verdampfen; diese Verbindungen sind Fachleuten wohl bekannt. Methylchlorid ist bevorzugt.

Methylchlorid mit der Standardhandelsreinheit von mindestens etwa 99,6 Gew.-% ist ein vorzugsweise geeignetes Ausgangsmaterial. Es gibt jedoch Mittel, um Verunreinigungsspuren zu entfernen oder die Einschleppung dampfförmiger Inhibitoren und Gifte (zum Beispiel CO , CO_2 , O_2 , H_2O , SO_2) zu vermeiden, wenn es gewünscht wird.

Der Terminus aktiviertes Silicium hat in dieser Technologie eine bestimmte Bedeutung. Er bezieht sich auf Silicium, in das ein Katalysator, ein oder mehrere Promotoren und ein oder mehrere Hilfsmittel inkorporiert worden sind.

In dieser Erfindung kann die Aktivierung durch jede geeignete, bekannte Methode vorgenommen werden, zum Beispiel durch Erstarrenlassen einer Schmelze, die den Katalysator (zum Beispiel Kupfer) und Silicium enthält, und Zerkleinern des Feststoffes; oder durch Erhitzen eines Gemisches von Silicium und Katalysator wie im US-Patent 2.380.996 beschrieben; oder durch Erhitzen von Gemischen aus Silicium, Katalysator und Promotoren in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Chlorwasserstoff, wie im US-Patent 2.380.997 und 4.314.908, erteilt am 9. Februar 1982 an Downing et al.; oder durch Erhitzen einer Mischung aus einem Salz des Katalysators (zum Beispiel Kupfer(I)-chlorid) und Silicium, wie im US-Patent 2.119.808 beschrieben, auf höhere Temperatur. Diese und viele andere Aktivierungsmethoden, Katalysatoren, Promotoren und Hilfsstoffe sind auf diesem Gebiet bekannt.

Wie den Fachleuten bekannt ist, ist Aktivierung der Prozeß der Inkorporierung bestimmter Mengen Katalysator, Promoter und Hilfsstoff in das Silicium. Dies kann in dem gleichen Reaktor erfolgen, der für die Reaktion des Organohalogenid-Wasserstoff-Gemisches benutzt wird, oder in einem separaten Reaktor. Im letzteren Falle erfolgt der Transport normalerweise zu dem Organohalogenid-Wasserstoff-Reaktor in einer wasserfreien, nichtoxydierenden Atmosphäre.

Eine bevorzugte Methode der Aktivierung für die Direktsynthese der vorliegenden Erfindung verwendet Kupfer(II)-chlorid und Chlorsilane (HSiCl_3 , SiCl_4), Methylchlorsilane (CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) oder ihre Gemische. Die Chlorsilane und Methylchlorsilane werden verdampft und in Mengen in den Reaktor transportiert, ausreichend, um das Gemisch aus Silicium und Kupfer(II)-chlorid zu fluidisieren. Andere Gase wie Wasserstoff, Stickstoff, Argon und Helium, die die anschließende Leistung des aktiven Siliciums beeinträchtigen, können zusammen mit den dampfförmigen Chlorsilanen und Methylchlorsilanen zugegeben werden, um die Fluidisierung zu unterstützen. Temperaturen über 200°C sind für diese Aktivierung erforderlich, Werte zwischen 280 und 380°C sind bevorzugt.

Der in dieser Erfindung benutzte Katalysator ist ein metallisches Element, zum Beispiel Kupfer oder Silber, oder ihre Verbindungen. Die geeigneten Katalysatoren, einschließlich der obigen, sind gut bekannt und vollständig in der Literatur beschrieben. Die Literatur enthält jedoch keine Erkenntnisse der signifikanten Einflüsse der Anwesenheit von Spuren anderer Elemente auf die Reaktion. Akzeptierte Theorie ist, daß das Metallatom verschmilzt mit dem und diffundiert in das Silicium, um eine Legierung oder eine feste Lösung zu bilden, das die Phase darstellt, die mit dem Organohalogenid reagiert. Die bevorzugten Katalysatoren für das Direktsyntheseverfahren der vorliegenden Erfindung sind metallisches Kupferpulver, jede wasserfreie Kupferverbindung oder Gemische daraus. Metallisches Silber, seine Verbindungen und ihre Gemische sind jedoch ebenfalls als effektive Katalysatoren bekannt. Beispiele für Kupferverbindungen, die zur Verwendung geeignet sind, einzeln oder im Gemisch, sind Kupfer(II)-oxid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(III)-chlorid, Kupfernitrid, Kupferhydroxid und Kupfercarboxylate wie Kupferformiat. Dies ist jedoch, keine einschränkende oder exklusive Liste.

Kupferverbindungen mit gerade entgegengesetzter Wirkung sind solche wie Kupfersulfide und intermetallische Verbindungen von Blei und Kupfer, die in die Reaktion intolerante Mengen von Verbindungen oder Elementen einführen, die dafür bekannt sind, daß sie einen negativen Einfluß auf ihre Geschwindigkeit und/oder Selektivität und/oder Stabilität ausüben. Darüber hinaus sind Zn, Sn, Cd oder andere Promotoren der Dialkyldihalogenosilan-Bildung, die die Selektivität für Alkylhalogenhydrosilane einschränken, zu vermeiden, oder ihre Konzentrationen sind auf dem vorgeschriebenen Niveau zu halten, wie nachstehend diskutiert wird.

Ein bevorzugter Kupferkatalysator ist Kupfer(II)-chlorid. Ein weiterer bevorzugter Katalysator ist ein pulverförmiges Gemisch aus Kupfer, Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(III)-oxid, wie es produziert wird durch Zerkleinerung und partielle Oxydation geschmolzenen Kupfers, durch partielle Oxydation von elektrolytisch oder chemisch hergestelltem Kupfermetall oder durch unvollständige Reduktion von Kupfer(II)-oxid. Gemische von Kupfer und Kupferoxiden, hergestellt durch Ausfällen, enthalten im allgemeinen Mengen an Zn, Cd und Sn, die die Selektivität für Alkylhalogenhydrosilane verringern, wie nachstehend gezeigt wird. Während der Fällung wird eine wäßrige, kupferhaltige Lösung mit Al, Fe, Zn oder einem anderen Metall in Kontakt gebracht, das in der elektrochemischen Reihe höher als Kupfer steht. Das Kupfer fällt aus, und die Metalle lösen sich auf. Als ein Ergebnis der partiellen Lufoxidation ist der Niederschlag ein Gemisch aus Kupfer, Kupfer(II)-oxid und Kupfer(III)-oxid. Auf diese Weise dargestellte Kupfer-Katalysatoren sind als Fällungskatalysatoren bekannt. Je nach partiell oxydierten Kupfer-Katalysatoren, die nicht so hergestellt wurden, worden Nicht-Fällungskatalysatoren genannt. Kupferformiat ist ein weiterer bevorzugter Katalysator, insbesondere Kupferformiat mit einer geschichteten oder lamellenartigen Kristallstruktur ist besonders bevorzugt. Diese Kristallstruktur ist charakterisiert durch intensive Reflexionen im Röntgenpulverdiagramm von Kupferformiat bei d-Abständen von $3,0$ – $3,1$ Angström und von $5,0$ – $6,5$ Angström. Die bevorzugten Kupferformiat-Katalysatoren unterliegen auch einer vollständigen thermischen Zersetzung bei etwa 170 bis etwa 200°C . Das Kupferformiat kann hydratisiert oder wasserfrei sein, aber es ist wünschenswert, daß in dem durch bekannte Methoden dargestellten Feststoff die lamellenartigen Strukturen erhalten bleiben.

Um die Selektivitäts- und Geschwindigkeitswerte zu erreichen, die die vorliegende Erfindung charakterisieren, sollten die Cd- und Zn-Konzentrationen im Katalysator unter $0,07$ Gew.-%, vorzugsweise unter $0,01$ Gew.-%, liegen. Der Sn-Gehalt sollte kleiner als $0,002$ Gew.-% betragen. Der Pb-Gehalt sollte $0,07$ Gew.-% als Maximum betragen, vorzugsweise weniger als $0,005$ Gew.-%. Der Eisen- und Aluminium-Gehalt des Katalysators liegt vorzugsweise bei maximal $0,3$ Gew.-%. Die angegebenen Konzentrationen an Zn, Cd und Sn sind kritisch für diese Erfindung.

Katalysatorpartikel bis zu einer maximalen Größe von 100 Mikron sind für das Verfahren dieser Erfindung verwendbar. Es wird jedoch vorgezogen, das die Partikel kleiner als 50 Mikron sind und am besten 2 – 25 Mikron. Eine minimale BET-Oberfläche von $0,1 \text{ m}^2/\text{gm}$ ist allgemein akzeptabel. Werte von mehr als $1 \text{ m}^2/\text{gm}$ sind bevorzugt für gute Katalysator-Dispersion.

Die zur Aktivierung des Siliciums erforderliche Kupfermenge beträgt gewöhnlich weniger als etwa 10 Gew.-% des verwendeten Siliciums. Im allgemeinen sind Kupfermengen im Bereich $0,05$ – 3 Gew.-% als optimal gefunden worden. Früher (siehe DeCooker et al., Morozov et al., loc. cit.) wurde für die Direktsynthese von Alkylhalogenhydrosilanen die Verwendung von Kupfer im Bereich von 10 – 15 Gew.-% angegeben. Die vorliegende Erfindung jedoch kann Kupfer-Konzentrationen von $0,5$ – $1,5$ Gew.-% verwenden und die oben zitierten Leistungsvorteile erreichen.

Das im Direktsyntheseverfahren dieser Erfindung verwendete Silicium ist ein technisches Material, das vorzugsweise mindestens etwa $98,5$ Gew.-% Si enthält. Spurenmetalle, die im technischen Silicium vorkommen, das im konventionellen Direktsyntheseverfahren verwendet wird, sind durch N. P. Lobusevich et al., Russ. Jour. Appl. Chem., Vol. 49, Nr. 10, S. 2168–2174 (1976), identifiziert worden. Im allgemeinen kann das in der konventionellen Synthese verwendete Silicium auch in der vorliegenden Erfindung angewendet werden, vorausgesetzt, folgende Spezifikationen werden befriedigt: Si $\geq 98,5$ Gew.-%, Al = $0,1$ – $0,4$ Gew.-%, Fe = $0,3$ – $0,6$ Gew.-%, Ca = $0,01$ – $0,15$ Gew.-%, Ti = $0,03$ – $0,6$ Gew.-%, Mn = $0,005$ – $0,01$ Gew.-%, Zn < $0,005$ Gew.-%, Sn $\leq 0,0005$ Gew.-%, Pb < $0,001$ Gew.-%, Bi < $0,005$ Gew.-%, Sb < $0,005$ Gew.-%, Ni = $0,001$ – $0,2$ Gew.-%, Cr = $0,0005$ – $0,02$ Gew.-%, Co $\leq 0,005$ Gew.-%, Cd $\leq 0,005$ Gew.-%. Die Niveaus von Al, Bi, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn sind besonders kritisch für die Selektivität von R_2SiHX und RSiHX_2 . Zum Beispiel können Al-Werte im Überschuß von $0,4$ Gew.-% zu < 10 Gew.-% Me_2SiHCl im Reaktionsprodukt führen. Werte von niedriger als $0,1$ Gew.-% Al können die Reaktivität des Siliciums einschränken. Promotoren der Dimethyldichlorsilan-Bildung und konventionelle Hilfsmittel, zum Beispiel Zn, Cd, Bi, Sb, Sn, wenn sie in Konzentrationen vorliegen, die die oben gezeigten Bereiche übersteigen, inhibieren die Bildung der Organohalogenhydrosilan-Verbindungen. Das Pb ist besonders kritisch. Werte von weniger als $0,005$ Gew.-% können beträchtliche Reaktivitätsverluste bewirken. Ein besonders bevorzugtes Silicium für diese Erfindung ist dasjenige, das $0,004$ – $0,02$ Gew.-% Ni und $0,002$ – $0,01$ Gew.-% Cr enthält.

Ein großer Bereich von Silicium-Partikeln, zum Beispiel 28 X D mesh (das heißt, nicht größer als 500 Mikron), kann in der Synthese angewendet werden. Es wird jedoch bevorzugt, daß die Silicium-Partikel kleiner als etwa 48 mesh (das sind weniger als 300 Mikron) und größer als etwa 325 mesh (das sind mehr als 45 Mikron) sind. Geringere Partikelgrößen tragen zu einer guten Fluidisierung des Bettes bei und unterstützen den Wärmeaustausch. Der Bereich der Partikelgröße, die in einer gegebenen Reaktion angewendet wird, hängt von der Reaktorgröße und dem Synthesemaßstab ab. In Laboratoriumsexperimenten ist der bevorzugte Partikelgrößenbereich 65 x 150 mesh (das sind 104–208 Mikron), aber diese Verteilung ist nicht als wesentlich für den Erfolg unseres Verfahrens anzusehen.

Vorgebildete Metallsilicide wie die von Calcium, Magnesium und Kupfer können ebenfalls bei der Synthese anwesend sein, entweder als individuelle Phase oder vermischt mit elementarem Silicium. Die Anwesenheit von Calciumsiliciden (zum Beispiel CaSi_2) ist besonders günstig für die Bildung von R_2SiHX -Verbindungen, auch wenn sie nur in relativ geringen Mengen von 1–10 Gew.-% anwesend sind. Die bevorzugte Menge sind 2–8 Gew.-%. Dies wird diktiert durch die Notwendigkeit, sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Fluidisierung der Partikel innerhalb kontrollierbarer Grenzen zu halten. Die Reaktion von Calciumsiliciden mit Alkylhalogeniden ist stark exotherm. Folglich hat die Anwesenheit von mehr als 10 Gew.-% Calciumsiliciden im Silicium unerwünschte Effekte. Es ist auch wichtig, daß das Calciumsilicid keine Mengen von Al, Fe, Zn, Sn und anderen Metallen enthält, die negative Einflüsse auf die Bildungsgeschwindigkeit der Organohalogenhydrosilan-Verbindungen und auf die Selektivität für R_2SiHX insbesondere ausüben.

Im Direktsyntheseverfahren dieser Erfindung sind die Konzentrationen der verschiedenen Metallatome, die in dem aktivierten Silicium-Bett anwesend sind, das der Reaktion mit dem Organohalogenid unterworfen wird, kritisch. Es ist ein wichtiger Aspekt dieser Direktsynthese, daß das aktivierte Silicium-Bett die Metallatome in den folgenden Gew.-%-Werten enthält. Die Menge Zink, Antimon und Cadmium, entweder einzeln oder zusammen, sollte geringer sein als etwa 0,05 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 0,01 Gew.-%, am besten bei weniger als 0,005 Gew.-%. Die Zinn-Konzentration sollte geringer sein als etwa 0,01 Gew.-%, vorzugsweise geringer als 0,005 Gew.-%, am besten geringer als 0,0005 Gew.-%. Die Nickel-Konzentration sollte von etwa 0,001 bis etwa 0,02 Gew.-% betragen, vorzugsweise von etwa 0,002 bis etwa 0,01 Gew.-%, am besten von etwa 0,004 bis etwa 0,008 Gew.-%. Die Chrom-Konzentration sollte von etwa 0,001 bis etwa 0,06 Gew.-% betragen, am besten von etwa 0,0005 bis etwa 0,01 Gew.-%. Die Aluminium-Konzentration kann von etwa 0,1 bis etwa 0,4 Gew.-% reichen, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,2 Gew.-%.

In den früheren konventionellen Direktreaktionsverfahren sind Promotoren in signifikanten Konzentrationen eingesetzt worden, um die Bildung von Diorganodihalogenasilanen der Formel R_2SiX_2 zu potenzieren, worin R und X wie vorstehend definiert sind. Diese konventionellen Promotoren sind Elemente wie Zn, Cd, Hg, As, Sb, Bi und ihre Verbindungen. In den Direktsyntheseverfahren der vorliegenden Erfindung jedoch ist die Anwesenheit jeder signifikanten Menge eines oder mehrerer solcher konventionellen Promotoren nachteilig und führt zu einer Verminderung der Selektivität für die Organohalogenhydrosilan-Bildung; deshalb müssen ihre Mengen auf die hier definierten kritischen Werte gesteuert werden. Im Direktsyntheseverfahren der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Terminus Promotor auf die Elemente Ni, Cr, Rh, Pd und ihre Verbindungen. Diese Promotoren sind solche Stoffe, von denen gefunden wurde, daß sie die Bildung von Organohalogenhydrosilanen der Formel I erhöhen.

Die in den Verfahren dieser Erfindung verwendeten Promotoren führen zu einer befriedigenden Geschwindigkeit und Selektivität bei der Direktsynthese von Organohalogenhydrosilanen. Die Promotoren dieser Erfindung, wenn sie in wirksamen Mengen verwendet werden, begünstigen die zunehmende Bildung von RHSiX_2 , R_2SiHX und/oder RSiH_2X in den Direktsyntheseverfahren dieser Erfindung. Der Promotor hat vorzugsweise Pulverform als Element, Oxid, Halogenid oder Silicid mit einer Verteilung der Partikelgröße ähnlich der des Katalysators. Für gute und ausreichende Geschwindigkeit und Selektivität ist es wünschenswert, das aktivierte Silicium, dargestellt aus Silicium, das den oder die Promotoren homogen durch die gesamte Partikelmasse verteilt enthält, zu verwenden. Eine inhomogene Verteilung führt nur zu einer vorübergehenden Realisierung der Vorteile.

Das französische Patent 1.523.912 beschreibt die Verwendung von Salzen der Elemente der VIII. Gruppe (zum Beispiel Fe, Co, Ni) in Mengen von 0,3–10 Gew.-%, um die Gesamtselektivität (zum Beispiel MeSiH oder MeSiH/D) für Organohalogenhydrosilane zu erhöhen. Es gibt jedoch keine Belehrungen oder Vorschläge hinsichtlich der Auswahl von Promotoren zur Begünstigung von RSiHCl_2 gegenüber R_2SiHCl oder umgekehrt (zum Beispiel MD/DM). Die vorliegende Erfindung lehrt die Steuerung des Verhältnisses MD/DM sowohl durch die Wahl des Promotors als auch durch seine Konzentration. Im französischen Patent 1.523.912 werden Nickel-Salze (zum Beispiel Nickelchlorid, Nickeloxalat und Nickelformlat) zu 0,3–10 Gew.-% im aktivierten Silicium angewendet. Die untere Grenze der Nickelsalz-Konzentration (z. B. 0,3 Gew.-%) ist äquivalent zu 0,12–0,14 Gew.-% Ni. Die vorliegende Erfindung ist charakterisiert durch die vorteilhafte Anwendung von Nickel-Konzentrationen unter 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,002–0,08 Gew.-%, am besten 0,004–0,02 Gew.-%. Bei Konzentrationen in diesen Bereichen steigert Nickel die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem aktivierten Silicium und dem Organohalogenid-Wasserstoff-Gemisch. Im Gegensatz zu den Lehren des französischen Patents 1.523.912 wird die Selektivität für Organohalogenhydrosilanen der allgemeinen Formel R_2SiHCl (zum Beispiel $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$) bei diesen niedrigen Nickel-Konzentrationen erhalten, wenn die Reaktion bei mehr als Atmosphärendruck durchgeführt wird. Nickel-Konzentrationen in einem Überschuß von 0,1 Gew.-% begünstigen die erhöhte Bildung von Organotrihalogenasilanen, RSiX_3 (zum Beispiel CH_3SiCl_3), auf Kosten der Organohalogenhydrosilane. Die Anwendung der bevorzugten Ni-Werte ergibt im allgemeinen MD/DM = 2–5, $\text{MeSiH/D} > 1,0$, Geschwindigkeit > 1 Gew.-% Si/Std., wenn die Reaktion bei 290–325°C und 0–30 psig in einem Fließbett mit einem Volumenverhältnis H_2 – CH_3Cl von 50:50 oder 60:40 durchgeführt wird.

Chrom-Zugaben von <0,5 Gew.-% zu dem aktivierten Silicium ergeben verbesserte Selektivität für R_2SiHX (zum Beispiel $(\text{CH}_3)_2\text{SiHX}$) im Verhältnis zu RSiHX_2 (zum Beispiel $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$). Zugaben von gleich oder weniger als 0,1 Gew.-% sind besonders vorteilhaft. Die in dem aktivierten Silicium-Gemisch aufrecht erhaltenen Konzentrationen sollten vorzugsweise 0,0005–0,006 Gew.-% betragen. So liefert die Verwendung von Silicium mit 0,005 Gew.-% Cr MD/DM = 2 = 3 und $\text{MeSiH/D} = 6$ –8, wenn die Reaktion mit einem Volumenverhältnis von H_2 : CH_3Cl 60:40 bei 320°C und 30 psig in einem Fließbett durchgeführt wurde.

Rhodium steigert ebenfalls die Selektivität für Organohalogenhydrosilane der allgemeinen Formel R_2SiHX (zum Beispiel $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$), wenn es in Konzentrationen unter 1 Gew.-% eingeführt wird. Im Gegensatz dazu erhöht der Einschluß von Palladium zu 0,5 Gew.-% die Selektivität für die Verbindungen RSiHX_2 (zum Beispiel $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$). Sowohl Rh als auch Pd sind Elemente der VIII. Gruppe. Ihre Verwendung zur Steuerung des Gehaltes an R_2SiHX und/oder RSiHX_2 ist jedoch im französischen Patent 1.523.912 nicht erwähnt.

Die in der Vergangenheit verwendeten Hilfsmittel waren im allgemeinen Elemente wie Sn und Cs und ihre Verbindungen. Sie wurden zugegeben, um die Reaktionsgeschwindigkeit und/oder die Selektivität für Diorganodihalogenosilane R_2SiX_2 zu verbessern und/oder die Bildung höher siedender Verbindungen als die Disilane zu vermindern; wobei Vorbedingung ist, daß sowohl Katalysator und Promotor in gleichen Mengen anwesend sind.

Im Direktsyntheseverfahren der vorliegenden Erfindung sind die Hilfsmittel die Halogenosilane der Formel H_dSiX_e und die Organohalogenosilane der Formel R'_fSiX_d , worin R' ein Alkyl mit 1-6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, oder Phenyl, am besten Methyl ist; X ist Halogen; d hat einen Wert von 0-3; e hat einen Wert von 1-4; die Summe von $d + e$ ist 4; und f hat einen Wert von 1-3. Darüber hinaus sind die Organohalogenhydrosilane der Formel ebenfalls geeignete Hilfsmittel. Die Hilfsmittel sind jene Verbindungen der obigen Formeln, die, wenn sie zu dem Bett gegeben werden, das Gemisch aus Silicium- und Katalysator-Partikeln aktivieren und die Selektivität für Organohalogenhydrosilane erhöhen. Sie dienen so zur Erhöhung der Geschwindigkeit und Selektivität, ein doppelter Vorteil, der völlig unerwartet und unvorhersehbar war.

Die im Direktsyntheseverfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Hilfsmittel sind Halogenosilane (zum Beispiel $HSiCl_3$, $SiCl_4$), Organohalogenhydrosilane, Organohalogenosilane (zum Beispiel CH_3SiCl_3) wie oben definiert sowie ihre Gemische, die ihren Haupteffekt ausüben auf die Geschwindigkeit der Direktsynthese der Organohalogenhydrosilane dieser Erfindung. Sie können auf zwei verschiedene Arten angewendet werden. Zuerst können die Hilfsmittel benützt werden, um das Katalysatorgemisch zu aktivieren, zusammen mit Promotor und Silicium. In diesem Falle wird das Hilfsmittel benützt, um das verdampft, und der Dampf wird verwendet, um das Gemisch der Feststoffe bei der Aktivierungstemperatur (zum Beispiel 280-350°C) zu fluidisieren. Der Dampf kann auch mit inerten Gasen wie Stickstoff, Argon, Helium und Wasserstoff vermischt werden. Auf diese zweite Art kann der Hilfsstoff über eine kurze (zum Beispiel weniger als eine Stunde) oder lange Periode während des Verlaufes der Direktsynthese dieser Erfindung zugegeben werden, um Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität zu verbessern. Normalerweise ist die Geschwindigkeitserhöhung nach Beendigung der Hilfsmittelzugabe zu beobachten. Wenn es in der Aktivierungsstufe verwendet wird, sollte der Hilfsstoff in mindestens etwa 10 Vol.-% der Gase vorhanden sein, die verwendet werden, um das Bett zu fluidisieren. Geringere Werte können auch wirksam sein, aber die Reaktionsleistung kann unbeständig werden. Es wird bevorzugt, mehr als 50 Vol.-% des fluidisierenden Gases als Hilfsmittel anzuwenden, am besten 90-100 Vol.-%. Das Hilfsmittel wird aus der Aktivierung zurückgewonnen durch Kondensation der Dämpfe in einer im wesentlichen unveränderten Form. Es kann wiedergewonnen und für die anschließende Aktivierungen wiederverwendet werden.

Wenn das Halogenosilan oder Organohalogenosilan oder Organohalogenhydrosilan im Verlauf der Direktsynthese dieser Erfindung eingespritzt wird, ist es wichtig, daß die Einspritzung schnell vorgenommen wird, wenn der volle Vorteil der Anwendung des Hilfsmittels eintreten soll. Während der Einspritzzeit ist die Gesamtgeschwindigkeit der Synthese verlangsamt. Infolgedessen ist es wünschenswert, diese Zeit auf höchstens 6 Stunden, am besten eine Stunde oder weniger zu begrenzen. Zeiten von etwa 1-20 Minuten wurden im Laboratoriumsmaßstab als vorteilhaft gefunden. Es können jedoch auch kürzere Zeiträume angewendet werden, wenn dadurch die Vorteile nicht verloren gehen.

Die Menge des eingespritzten Hilfsmittels sollte bei einem Minimum von 0,0001 Gew.-% pro Minute, basierend auf dem Gewicht des aktivierten Siliciums im Reaktor, betragen. Die Maximalmenge sollte nicht so groß sein, daß das Gesamtgasvolumen (zum Beispiel Organohalogenid, Wasserstoff und Hilfsmittel) fähig ist, die Festpartikel aus dem Reaktor zu treiben. Ein Wert von etwa 10 Gew.-% pro Minute ist praktisch die obere Grenze. Der bevorzugte Bereich sind etwa 0,02-3 Gew.-% pro Minute. In bezug auf das Organohalogenid sollte die Hilfsmittel etwa 0,002-2 mal soviel, vorzugsweise etwa 0,2-2 mal soviel auf Gewichtsbasis betragen.

Um eine Verunreinigung der Produkte zu vermeiden, ist es wünschenswert, als Hilfsmittel die Halogenosilane, Organohalogenhydrosilane und Organohalogenosilane zu verwenden, die die gleichen Halogene und organischen Gruppen wie die Direktsynthese, haben, die durch den Prozeß der Erfindung durchgeführt werden soll. Zum Beispiel wird CH_3SiCl_3 als Hilfsmittel in der Direktsynthese von Methylchlorhydrosilanen gegenüber $C_2H_5SiBr_3$ bevorzugt.

Die Verwendung des Hilfsmittels während der Silicium-Aktivierung verbessert die Dispersion des Kupferkatalysators auf der Silicium-Oberfläche. Verlängerte Verwendung von Wasserstoff (zum Beispiel in der Wasserstoff-Organohalogenid-Mischung) bewirkt ein Sintern der Kupferpartikel und verringert die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Sintern kann umgekehrt oder aufgehoben werden, die Dispersion erhöht und die Reaktionsgeschwindigkeit verbessert werden durch intervallweise Einspritzung des Hilfsmittels.

Früher (Russ. J. App. Chem., Vol. 38, Nr. 12, S. 2786 [1965]; eine Reihe von Artikeln von Lobusevich et al., Russ. J. Gen. Chem., Vol. 48, Nr. 12, S. 2055-2060 [1978]; Vol. 48, Nr. 12, S. 2290-2307 [1978]) wurde gelehrt, daß Methylchlorosilane und Chlorsilane in einer konventionellen Reaktion zwischen Methylchlorid und aktiviertem Silicium zurückgewonnen werden können. Mit der Einspritzung von Methyltrichlorsilan wurde ihre zusätzliche Bildung während der Reaktion unterdrückt, die Selektivität für Dimethyldichlorsilan wurde erhöht. Während des Rückgewinnungsexperiments wurde jedoch auch die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion vermindert. Zusätzlich waren konventionelle Promotoren, die Zn, Cd, Sb oder Al und deren Gemische mit Alkalimetallsalzen wie KCl für eine hohe Selektivität für Dimethyldichlorsilan erforderlich. Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit der Direktsynthese von Methylchlorhydrosilanen und erfordert Methylchlorid und Wasserstoff als Co-Reaktanten. Konventionelle Promotoren sind besonders gut geeignet als Zusätze zum aktivierten Silicium der vorliegenden Erfindung. Darüber hinaus wird ein Ansteigen der Geschwindigkeit nach der Einspritzung nur bei gleichzeitiger Verwendung von Methylchlorid-Wasserstoff-Gemischen und aktiviertem Silicium, das die schon definierte Zusammensetzung hat, beobachtet. Der Wasserstoffgehalt des Organohalogenid-Wasserstoff-Gemisches beeinflußt sowohl Geschwindigkeit als auch Selektivität der Direktsynthese der vorliegenden Erfindung. Die Geschwindigkeit nimmt mit steigendem Wasserstoffpartialdruck ab. Dagegen steigt die Selektivität für die Organohalogenhydrosilane mit dem Wasserstoffpartialdruck. Die Beziehung zwischen Selektivität, ausgedrückt als Gesamtprozentsatz der Organohalogenhydrosilane in dem Produkt (zum Beispiel % an $MeSiH$) und Wasserstoffpartialdruck (oder Vol.-% H_2 in dem Organohalogenid-Wasserstoff-Gemisch) ist sigmoidal. Wasserstoff-Konzentrationen unter 20 Vol.-% des Gemisches ergeben geringere Selektivitäten (zum Beispiel $MeSiH < 20$ Gew.-%, $MeSiH/D < 1$). Konzentrationen über 85 Vol.-% ergeben sehr hohe Selektivitäten (zum Beispiel $MeSiH > 75$ Gew.-%, $MeSiH/D > 3$). Das beste Gleichgewicht zwischen Selektivität und Geschwindigkeit wird erreicht durch Arbeiten mit etwa 40-75 Vol.-% Wasserstoff, am besten mit etwa 45-60 Vol.-%. In diesem bevorzugten Bereich sind die Geschwindigkeiten größer als 1,5% Si/Stunde und $MeSiH/D \geq 1,5$ unter den bevorzugten Bedingungen dieser Erfindung.

Die Gesamtmenge an gasförmigem Reaktant (zum Beispiel Organohalogenid-Wasserstoff-Gemisch und gelegentlich Hilfsmittel), angewendet in dieser Erfindung, muß als Minimum ausreichend sein, die aktivierten Siliciumpartikel zu fluidisieren, und sie muß natürlich geringer sein als der Strom, der die aktivierte Masse vollständig aus dem Reaktor entfernt, bevor die Siliciumpartikel reagiert haben. Der Minimalstrom zur Fluidisierung kann berechnet werden aus einer Kenntnis der Gasdichte, der Dichte und Partikelgrößenverteilung des aktivierten Siliciums und der Reaktionstemperatur, wie zum Beispiel beschrieben in der Monographie „Fluidisierungstechnik“ (Fluidization Engineering) von D. Kunii und O. Levenspiel (John Wiley & sons, NY, 1969). Es ist möglich, das Bett mehrmals mit diesem Minimalstrom zu behandeln und die reagierenden, aktivierten Siliciumpartikel, die in dem Reaktor enthalten sind, in einem noch fluidisierten Zustand zu halten. Zum Beispiel wurde in einem Laboratoriumsglasreaktor bei Atmosphärendruck und 325°C die minimale lineare Fluidisierungsgeschwindigkeit von Siliciumpartikeln mit einer Durchschnittsgröße von 149 Mikron zu etwa 1,5 cm/s gefunden. Die minimale lineare Fluidisierungsgeschwindigkeit der Partikel in einem Kohlenstoffstahlreaktor bei 30 psig und 300°C wurde zu 1,73 cm/s gefunden. Voorhoeve (loc. cit. S. 154) hat 1,8 cm/s beschrieben und Lobur et al., (Soviet Chem. Ind., Nr. 2, S. 83 [1974]) 2,0 cm/s als experimentell bestimmte Werte für Siliciumpartikel von 105–250 Mikron mit einem Durchschnitt von 150 Mikron. Arbeitswerte von 2–5mal dieses Minimums werden bevorzugt für die Direktsynthese von RSiH_3 und R_2SiH_2 durch das Verfahren dieser Erfindung. Die Direktsynthese von RSiH_2X durch das Verfahren dieser Erfindung wird am besten in einem Festbettreaktor vorgenommen.

Die Minimaltemperatur der Direktsynthese dieser Erfindung zur Produktion von Organohalogenhydrosilanen ist bestimmt durch die Anfangstemperatur der Reaktion zwischen dem Organohalogenid und dem aktivierten Silicium. Diese Temperaturen werden beschrieben in der oben zitierten Monographie von Voorhoeve und Petrov et al., Synthesis of Organosilicon Monomers, veröffentlicht vom Consultants Bureau, N. Y. (1976). Zum Beispiel beträgt bei Atmosphärendruck die Minimaltemperatur für die Methylchlorid-Reaktion etwa 290°C. Die maximal akzeptierbare Temperatur kann bestimmt werden durch das Einsetzen der Organohalogenid-Pyrolyse. Solche eine Pyrolyse wird gewöhnlich begleitet durch eine merklich ansteigende Bildung der weniger erwünschten Organotrihalogensilane RSiX_3 und von Kohlenwasserstoff-Nebenprodukten. Temperaturen oberhalb 380°C führen zu geringer R_2SiH_2 -Bildung und/oder R_2SiH_2 -Zersetzung.

Optimale Temperaturen sind jene, die eine leichte Reaktion und Verdampfung der Produkte ohne die Komplexizitäten der Organohalogenid-Pyrolyse oder der thermischen Stabilität der Organohalogenhydrosilane gestatten. Wenn das Organohalogenid Methylchlorid ist, und der Wasserstoffgehalt 50 Vol.-%, dann beträgt im optimalen Temperaturbereich der Gehalt an Methylchloridhydrosilanen in dem kondensierten Reaktionsprodukt im allgemeinen mindestens etwa 50 Gew.-%. Der Bereich umfaßt die Temperaturen von etwa 300–370°C, vorzugsweise etwa 320–340°C bei Atmosphärendruck. Bei 2–5 Atmosphären Druck ist dieser Bereich breiter, etwa 260–330°C, vorzugsweise etwa 280–330°C. Innerhalb dieses bevorzugten Bereichs gibt es keine statistisch signifikanten Änderungen der Produktzusammensetzung mit der Temperatur für Reaktionen, wie sie in Fließbettreaktoren auftreten.

Wie aus dem vorhergehenden hervorgeht, kann das Direktsyntheseverfahren dieser Erfindung zur Produktion von Organohalogenhydrosilanen bei Atmosphären- oder höherem Druck ausgeführt werden. Es wird empfohlen, die Synthese unter Druck durchzuführen, da dies die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und Wasserstoff, Organohalogenid und das aktivierte Silicium besser ausgenutzt werden. Ein maximaler Druck (gemessen am Kopf des Fließbettreaktors) von etwa 6 oder mehr Atmosphären sichert kontrollierbare Reaktionsgeschwindigkeiten. Ein optimaler Druckbereich von etwa 2–4 Atmosphären erlaubt es, das Verfahren gleichmäßig und kontrolliert bei einer akzeptablen Selektivität für längere Zeit durchzuführen. In seiner bevorzugten Form wird das Direktsyntheseverfahren der vorliegenden Erfindung in einem Fließbettreaktor unter Verwendung kupfer-aktivierten Siliciums, eines Nickel-Promotors, eines gasförmigen Organohalogensilan-Wasserstoff-Gemisches und eines gasförmigen Organohalogensilan-Hilfsmittels durchgeführt. Der Reaktor kann eine Einzel- oder Mehrfachdüse zur kontinuierlichen Einführung des Gasgemisches haben. Vorrichtungen zur kontinuierlichen oder schubweisen Zugabe von kupfer-aktiviertem Silicium, Promotoren und Hilfsmitteln sind ebenfalls vorgesehen. Vorrichtungen zur kontinuierlichen Entfernung der gasförmigen Reaktionsprodukte, von nicht umgesetzten Organohalogenid und Wasserstoff sowie fein verteilter Partikel werden ebenfalls auf Wunsch geliefert. Die konventionellen Techniken und Geräte sind bekannt und können verwendet werden. Wie in Beispiel 11 gezeigt, wird die Synthese von RSiH_2Cl vorzugsweise in einem Festbettreaktor durchgeführt.

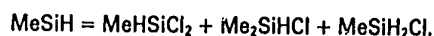
Konventionelle Mittel sind verfügbar zur Abtrennung der festen Partikel von den heißen Gasen (zum Beispiel mit Cyclonen und/oder Filtern) wie auch zur Kühlung und Kondensation des heißen Produktgemisches in einem vom Fließbettreaktor getrennten, aber mit ihm verbundenen Gefäß, wenn erwünscht. Andere Arbeitsdetails, die für den Fließbettreaktor und die Trennung und Rückgewinnung der Reaktionsprodukte relevant sind, sind den Fachleuten bekannt und werden deshalb hier nicht im einzelnen beschrieben.

Gleichmäßige Arbeitsweise ist typisch definiert als die Bedingung in einer direkten Reaktion, worin die Geschwindigkeits- und Selektivitätsparameter stabile Werte angenommen haben, die auf eine anfängliche Eingangs- oder instabile Periode folgt. Vorausgesetzt, die Zuführung von aktiviertem Silicium, Promotor und reaktivem Organohalogenid oder ihrem Gemisch mit anderen Gas wird bei ihren bevorzugten Geschwindigkeiten fortgesetzt, kann die gleichmäßige Bedingung für eine sehr lange Zeit, zum Beispiel von weniger als 10% Si-Konversion bis mehr als 50% Si-Konversion, ausgedehnt werden.

Diorganodihalogenosilane sind die bevorzugten Produkte des früheren konventionellen Rochow-Direktreaktionsverfahrens. Ein quantitatives Maß dieser Bevorzugung ist das gravimetrische Verhältnis, Gew.-% R_2SiX_2 /Gew.-% RSiX_3 , gewöhnlich abgekürzt D/T und bezeichnet als die Selektivität der Direktsynthese; diese Werte unseres Prozesses werden hier beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft die bevorzugte Synthese von Organohalogenhydrosilanen. Folglich sind andere quantitative Maße der Reaktionsselektivität erforderlich. Diese Leistungsparameter sind nachstehend für den Fall definiert, wo das Organohalogenid Methylchlorid ist. (MeCl).

In den Beispielen und Tabellen bezeichnet der Ausdruck MeSiH den Gesamtgehalt an Methylchloridhydrosilanen im Reaktionsprodukt. Also



Er wird ausgedrückt entweder als gravimetrischer oder molarer Prozentsatz

Das gezeigte Überwiegen von MeHSiCl_2 gegenüber Me_2SiHCl wird durch das molare oder gravimetrische Verhältnis, $\text{MeHSiCl}_2/\text{Me}_2\text{SiHCl}$, abgekürzt MD/DM, bezeichnet. Der Ausdruck

$$\frac{\text{MeSiH}}{\text{D}} = \frac{(\text{MeHSiCl}_2 + \text{Me}_2\text{SiHCl} + \text{MeSiH}_2\text{Cl})}{\text{Me}_2\text{SiCl}_2}$$

ist ein Maß der Gesamtselektivität von SiH-Verbindungen im Verhältnis zum konventionellen Hauptprodukt, Dimethyldichlorsilan. Es kann entweder ein gravimetrisches oder ein molares Verhältnis sein.

Die Gesamtgeschwindigkeit des Direktsyntheseverfahrens dieser Erfindung ist definiert als die Menge Rohmaterial, das pro Zeiteinheit umgesetzt wird, zum Beispiel Gramm Si, das pro Kilogramm Si in dem Reaktor pro Stunde umgesetzt wird, oder % Si, das pro Stunde umgesetzt wird, oder Gramm MeCl , umgesetzt pro Gramm Si im Reaktor in der Stunde. Diese Definitionen werden in der vorliegenden Erfindung verwendet. Zusätzlich gibt es andere Definitionen für die vorliegende Synthese, speziell das Gewicht oder Volumen oder Molaranteil (oder Prozentsatz) von Wasserstoff, umgesetzt pro Zeiteinheit, und die molare oder gravimetrische Menge von Organohalogenhydrosilanen, gebildet pro Gramm Si pro Zeiteinheit. Die hohe Selektivität für Organohalogenhydrosilane sichert, daß die Gesamtsiliciumumwandlungsgeschwindigkeit, mit der alle diese Reaktionsprodukte gebildet werden, nicht sehr viel größer ist als die Summe der spezifischen Bildungsgeschwindigkeiten von $\text{RSiHX}_2 + \text{R}_2\text{SiHX} + \text{RSiH}_2\text{X}$.

Gemäß dem Direktsyntheseverfahren der vorliegenden Erfindung ergibt die Verwendung des bevorzugten und definierten aktivierten Siliciums sowohl eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit als auch eine hohe Selektivität für Organohalogenhydrosilane. Für den speziellen Fall von Methylchlorid-Wasserstoff als gasförmigem Reaktionsgemisch wird mit Reaktionsgeschwindigkeiten durch unsere Erfindung von mehr als 1 Gew.-% Si-Umsetzung pro Stunde und Selektivitäten von $\text{MeSiH} > 50$ Gew.-% des Reaktionsproduktes, $\text{MD/DM} \leq 5,0$, $\text{MeSiH/D} > 1,0$ gleichzeitig der Gleichgewichtszustand erreicht. Bevorzugt sind in unserer Erfindung Reaktionsgeschwindigkeiten von mehr als 2 Gew.-% Si-Umsetzung pro Stunde, $\text{MeSiH} > 70$ Gew.-%, $\text{MD/DM} \leq 3,0$ und $\text{MeSiH/D} > 2,0$ beim Gleichgewichtszustand. Diese Gleichgewichtsgeschwindigkeiten und -selektivitäten können bei einer Temperatur von etwa 290–330°C und einem Druck bis zu etwa 4 Atmosphären erreicht werden.

Als wichtigstes jedoch lehrt diese Erfindung die Steuerung der Geschwindigkeits- und Selektivitätsparameter unserer Direktsynthese von Methylchlorhydrosilanen. Die Werte der Parameter hängen ab vom Spurenmetallgehalt des aktivierten Siliciums wie auch von den speziellen eingespritzten Chlorsilanen oder Methylchlorsilanen. Diese Flexibilität wird in den nachstehenden Beispielen illustriert.

Wie vorstehend festgestellt sind die Hauptprodukte der bisherigen konventionellen Verfahren, wenn Methylchlorid als Organohalogenid verwendet wird, HSiCl_3 , Me_2SiHCl , MeHSiCl_2 , Me_3SiCl , SiCl_4 , MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , $\text{Me}_x\text{Si}_2\text{Cl}_{6-x}$ ($0 < x \leq 6$, x ist eine ganze Zahl), verschiedene Methylchlorsilamethane, Methylchlorsiloxane und Methylchlortrisilane. In dieser Liste haben alle Verbindungen, die auf Me_2SiCl_2 folgen, normale Siedepunkte oberhalb 70°C, und sie umfassen die schwere oder höher siedende Fraktion. Normalerweise ist Me_2SiCl_2 zu mindestens 80 Gew.-%, MeSiCl_3 zu 1–5 Gew.-% und die höher siedende Fraktion zu 1–6 Gew.-% in den Reaktionsprodukten enthalten.

Die durch das Verfahren der Erfindung bei Verwendung von Methylchlorid und Wasserstoff gebildeten Verbindungen sind die gleichen, ausgenommen, daß darüber hinaus MeSiH_2Cl gebildet wird. Die bevorzugten Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind MeSiH_2Cl , Me_2SiHCl und MeHSiCl_2 . Entsprechend dieser Erfindung beträgt der Gesamtgehalt dieser Verbindungen im Reaktionsprodukt mindestens 50 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%. MeSiH_2Cl macht mindestens 1 Gew.-% aus; Me_2SiHCl mindestens 10 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%; MeHSiCl_2 mindestens 40 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%. Das diese Organohalogenhydrosilane in solch hoher Selektivität direkt synthetisiert werden konnten, war vollständig unerwartet und unvorhersehbar.

Bei Anwendung dieser Erfindung waren die Gehalte bestimmter Nebenprodukte normalerweise wie folgt: MeSiCl_3 macht höchstens 20 Gew.-% aus, Me_2SiCl_2 liegt im Bereich von 20–50 Gew.-%, Me_3SiCl beträgt mindestens 1 Gew.-% und die höher siedende Fraktion beträgt höchstens 1 Gew.-%. Tatsächlich kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung den Anteil der höher siedenden Fraktion allgemein auf unentdeckbare (zum Beispiel $< 0,05$ Gew.-% durch Gaschromatographie) Niveaus reduzieren.

Die folgenden Beispiele dienen dazu, diese Erfindung weiter zu illustrieren. In den Beispielen wurden bestimmte Katalysatoren und Silicium-Materialien verwendet; zur Erleichterung sind diese in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3 faßt die Analysen der in den Beispielen verwendeten Kupferkatalysatoren zusammen.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Kupferkatalysatoren

Element	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Cu (a)	64,1	64	65	81,8	87,9	64,2
Al ppm	90	<1	2	2070	<24	5
As ppm	N.A.	<1	N.A.	892	<20	4
Cd ppm	<20	<1	<1	<10	<10	<1
Cr ppm	<12	<12	<12	44	<23	<12
Fe ppm	<20	396	<1	16400	190	12
Ni ppm	<20	<1	<1	165	<23	<1
Pb ppm	<50	95	<1	358	106	<1
Sb ppm	<20	<20	<1	<25	<23	<1
Sn ppm	<20	<20	<10	1200	126	<10
Zn ppm	<100	750	300	987	42	300

(a) Gew.-% Kupfer

Das in den Beispielen verwendete Silicium wurde aus kommerziellen Quellen erhalten, und alle Materialien hatten Partikelgrößen von etwa 100 Mikron bis etwa 208 Mikron. Tabelle 4 präsentiert die Analysen einer Anzahl von Spurenelementen des Silicium-Materials, das in den Beispielen verwendet wurde.

In den Beispielen wurden zwei verschiedene Reaktoren verwendet. Reaktor A wurde nur bei Atmosphärendruck verwendet, Reaktor B war von einer Konstruktion, die seine Verwendung bei Überdruck gestattete; diese sind unten beschrieben.

Tabelle 4: Gehalt an Spurenelementen der Silicium-Proben

Element	Si-1	Si-2	Si-3	Si-4	Si-5	Si-6
Al Gew.-%	0,28	0,24	0,23	0,25	0,14	0,18
Ca ppm	149	176	244	317	196	318
Cd ppm	<1	<2,5	17	<2,5	<1,0	<2
Cr ppm	60	46	22	7,9	66	181
Cu ppm	86	24	34	12	24	45
Fe Gew.-%	0,44	0,39	0,18	0,27	0,36	0,26
Mn ppm	80	111	12	16	105	252
Ni ppm	16	20	13	81	53	20
Pb ppm	<2	<2,5	<7	<2,5	<2,5	<2
Sb ppm	<2	<2,5	<3	<2,5	<2,5	<2
Sn ppm	<2	<2,5	<3	<2,5	<2,5	<3
Ti ppm	365	339	254	366	321	546
V ppm	23	33	10	10	92	56
Zn ppm	3	4	3	<3	<2	8
Zr ppm	46	49	22	23	23	43

Reaktor A

Dies war ein konventioneller Vycor®-Fließbettreaktor der Gesamtlänge von 91 cm und einem i. d. von 3,5 cm. Eine Sinterglasfritte an der Reaktorbasis stützt das Bett von Silicium oder aktivierten Siliciumpartikeln und dispergiert das reagierende Gas (zum Beispiel Organohalogenid-Wasserstoff-Gemisch), wenn es in das Bett eintritt. Ein Vycor®-Reservoir, entlüftet mit Stickstoff, wird mit dem Reaktor nahe an dessen Basis, gerade oberhalb der Fritte, verbunden, um zu gestatten, daß eine intermittierende Zugabe von Katalysator, Promotor und/oder zusätzlichem Silicium oder aktiviertem Silicium erfolgen kann. Die Verbindung zwischen Reservoir und Reaktor wird normalerweise durch ein Ventil geschlossen gehalten. Zwei Thermoelemente werden vertikal durch den Reaktorkopf in das Bett aus Silicium oder aktivierten Silicium-Partikeln platziert. Ein Thermoelement ist mit einem Digitalthermometer verbunden. Das andere liefert das Rückkopplungssignal zum Heizer/Reglergerät. Elektrischer Heizdraht und Fiberglasisolierung ziehen sich durch die ganze Länge des Reaktors. Die beiden Enden des Heizdrahtes sind mit dem Heizer/Reglergerät verbunden. Oben ist der Reaktor durch einen Vycor®-Seitenarm von 2,5 cm i. d. und 20 cm Länge mit der Kondensierkammer verbunden. Die Kondensierkammer wird mit festem Kohlendioxid und Isopropanol bei -63 bis -78°C gehalten. Kondensierte Proben des Reaktionsproduktes werden, gewöhnlich stündlich, in gewogene Behälter abgezogen. Nicht umgesetztes Organohalogenid wurde bei 23-30°C abdestilliert, der Rückstand durch GC, GC/MS und/oder GC/FTIR analysiert.

Reaktor B

Dies war ein Kohlenstoffstahl-Fließbettreaktor von 183 cm Länge und 5,08 cm i. d. Eine gesinterte Metallfritte an seiner Basis trägt das Silicium- oder aktivierte Siliciumbett und verteilt den gasförmigen Reaktanten, wenn er in das Bett eintritt. Ein angeflanshtes Kohlenstoffstahl-Reservoir, entlüftet mit Stickstoff, ist nahe der Basis, gerade oberhalb der Fritte angebracht, und erlaubt die diskontinuierliche Zugabe von Katalysator, Promotor und/oder zusätzlichem Silicium oder aktiviertem Silicium zum Reaktor. Die Verbindung zwischen Reservoir und Reaktor wird normalerweise durch ein Ventil geschlossen gehalten. Zwei Thermoelemente sind im Silicium- oder aktivierten Siliciumbett angebracht. Eines liefert die Rückkopplung zum Heizer/Reglergerät; das andere ist mit einem Digitalthermometer verbunden. Die elektrischen Heizer mit Isolierung auf der äußeren Oberfläche erstrecken sich über die gesamte Reaktorlänge. Die Heizer sind mit dem Heizer/Reglergerät verbunden. Ein Meßelement am Kopf des Reaktors mißt den Reaktordruck. Der Reaktorausgang ist mit einem Kohlenstoffstahlcyclon verbunden, der den Abwärtsstrom mit einem Sintermetallfilter verbindet. Die Trennung des aufgewirbelten Feststoffes von gasförmigem Reaktorausfluß erfolgt in dem Cyclon und dem Filter. Ein hinter dem Kondensorausgang angebrachtes Rückdruckkontrollventil gestattet ein Arbeiten des Reaktors B bei Drucken bis zu 100 psig. Probenentnahme und Analyse werden wie vorstehend für Reaktor A beschrieben durchgeführt.

Für beide Reaktoren werden gasförmiges Organohalogenid, Wasserstoff und Stickstoff aus ihren handelsüblichen Zylindern durch rostfreie Stahlröhren zu dem üblichen Reaktoreinlaß transportiert. Alle Gase werden, jedes für sich, behandelt, um Sauerstoff-Spuren (zum Beispiel mit OXICLEAR®, Labclear, Oakland, CA) und Feuchtigkeit (zum Beispiel mit Drierite® und/oder Linds 4A-Molekularsieb) vor dem Eintritt in den Reaktor zu entfernen. Das flüssige Hilfsmittel (zum Beispiel CH₃SiCl₃) wird zusätzlich mit Hilfe einer Einspritzpumpe, Dosierpumpe oder Gasdrucks (N₂, H₂ oder Organohalogenid) in den gewöhnlichen Einlaß eingespeist. Der normale Einlaß wird auf Temperaturen gut oberhalb des Siedepunktes des Hilfsmittels erhitzt, so daß ein voller Gasstrom in den Reaktor eintritt. Alle Strömungsmesser sind geeicht, und Regulierventile sind in die Transportlinien eingebaut, um einer versehentlichen Verunreinigung der Einspeisungsquellen vorzubeugen. Alle in den Beispielen erwähnten Gasströmungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf 21°C und konstanten Reaktionsdruck.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Dieses Beispiel illustriert den schädlichen Einfluß von Zink auf die Selektivität für die gesamten Methylchlorhydrosilane (MeSiH). Lauf 1A wurde ohne weitere Zugabe von Zink zu den Reaktanten ausgeführt, während Lauf B durch Zugabe von ZnCO_3 einen erhöhten Zinkgehalt enthielt. In beiden Läufen wurden 246,9 g Silicium, Si-1 und 3,1 g Zementkupfer-Katalysator, C-4 im Reaktor A gemischt und unter Stickstoff-Fluidisierung bei einem Stickstoffstrom von einem Liter pro Minute auf 325°C erhitzt. Danach wurde Chlorwasserstoffgas mit einem Strom von einem Liter pro Minute durch den Boden des Reaktors 30 Minuten lang zugeführt, um das Silicium zu aktivieren. Während dieser Zeit wurde eine Erwärmung um 10–20°C beobachtet. Während dieser Aktivierung wurden etwa 1–2% des Siliciums in Chlorsilane, hauptsächlich Trichlorsilan, umgewandelt, die entfernt, kondensiert, gesammelt und gewogen wurden.

Lauf 1A – Nach Beendigung des Chlorwasserstoffstromes zur Aktivierung des Siliciums wurden 472 ml/min Wasserstoff und 1,013 ml/min Methylchlorid (32 Vol.-% Wasserstoff) durch die Fritte in das Reaktorbett eingeleitet, und die Reaktion wurde bei 325°C 8 Stunden lang unter Fluidisierungsbedingungen fortgesetzt. Am Beginn betrug die gesamte Zink-Konzentration des aktivierten Siliciums 15,2 ppm; am Ende der Reaktion betrug sie weniger als 5 ppm.

Lauf 1B – Nach Beendigung des Chlorwasserstoffstromes zur Aktivierung des Siliciums wurden 0,5 g Zinkcarbonat mit 2,8 g Silicium, Si-1, gemischt und unmittelbar vor der Einführung des Wasserstoff-Methylchlorid-Gemisches durch das Reservoir zugegeben. Der Strom des gasförmigen Gemisches wurde acht Stunden lang bei einer Reaktionstemperatur von 325°C fortgesetzt. Bei Reaktionsbeginn betrug die gesamte Zink-Konzentration des aktivierten Siliciums 1,046 ppm; am Ende betrug sie weniger als etwa 70 ± 20 ppm.

In beiden Läufen wurden stündlich Proben entnommen und nach der Entfernung des nicht umgesetzten Methylchlorids gaschromatographisch analysiert. Die durchschnittliche Zusammensetzung der stündlichen Proben ist in Tabelle 5 angegeben. Die Daten gestatten folgende Schlußfolgerungen:

- (1) Verringerte Gesamt-Zink-Konzentration im aktivierten Silicium zu Beginn bewirkt ein Ansteigen der durchschnittlichen, stündlichen Konzentration an Methylchlorhydrosilanen (DM + MD) um etwa 91,4%, von 15,1 Gew.-% in Lauf 1A bis 28,9 Gew.-% in Lauf 1B.
- (2) Die Selektivität für Methylchlorhydrosilane war größer, wenn das aktivierte Silicium weniger als 50 ppm Zink enthielt.
- (3) Wenn auch der höhere Zink-Gehalt in Lauf 1B mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit des Siliciums und der Bildung eines größeren Gesamtgewichts des Produktgemisches über die achttündige Reaktionszeit im Vergleich mit Lauf 1A verbunden war, die Unterdrückung der Selektivität für die Methylchlorhydrosilane war in Lauf 1B so groß, daß das absolute Gesamtgewicht an Methylchlorhydrosilanen von 33,78 g, gebildet in Lauf 1A, das der 17,84 g, gebildet in Lauf 1B, weit überstieg.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt den Einfluß des Zinn-Gehaltes auf die Selektivität für Methylchlorhydrosilane (MeSiH).

Lauf 2A, 2B, 2C

Sie wurden im Reaktor A durchgeführt und verwendeten 300 g Silicium Si-5 und einen einzelnen Kupferkatalysator, ausgewählt aus der Liste in Tabelle 3. 7,5 g des Zementkupferkatalysators C-4 wurden in 2A verwendet, 7,5 g des Nichtzementkupferkatalysators C-5 wurden in 2B verwendet und 24 g Kupfer(II)-chlorid-Katalysator C-1 in 2C. Das zur Aktivierung des Siliciums mit HCl verwendete Verfahren war das in Beispiel 1 beschrieben. Die Reaktion erfolgte acht Stunden lang bei 325°C mit einem Gemisch aus 615,8 ml/min CH_3Cl und 653,3 ml/min H_2 (51,5 Vol.-% H_2). Probenentnahme und Analyse des Reaktionsproduktes wurden stündlich wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Table 5: Average of Hourly Compositions of Samples Collected in Runs 1A and 1B

Run	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	HVS Wt. %	MD/DM	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	Rate, ^(a) % Si/hr
1A	7.44 ± 1.22	21.45 ± 1.79	2.87 ± 0.41	11.97 ± 1.78	55.17 ± 2.52	0.58 ± 0.27	2.974 ± 0.70	28.90 ± 1.57	0.53 ± 0.05	1.13 ± 0.46
1B	6.10 ± 1.92	9.01 ± 2.99	4.42 ± 0.40	7.96 ± 0.82	71.48 ± 3.97	0.94 ± 0.61	1.59 ± 0.51	15.10 ± 4.00	0.22 ± 0.08	1.78 ± 0.46

(a) Average rate of silicon reacted per hour.

Note: Each entry in this and subsequent tables should be read as follows:

e.g. 7.44 ± is 7.44 ± 1.22
1.22

Lauf 2D

In dem Experiment von Lauf 2D wurde Reaktor B mit einem Gemisch von 1400 g Silicium Si-1, 75 g Kupfer(II)-chlorid C-2 und 1,5 g SnCl_2 beschickt und unter einem Strom von 2,6 Liter/min und 1 atm Stickstoff auf 335°C erhitzt. Dann wurden 2,3 Liter/min HCl bei 1 atm 1 Stunde lang eingeleitet, während dieser Zeit stieg die Temperatur auf 348°C. Das Gewicht des gebildeten rohen Trichlorsilans betrug 360,4 g. Nach Beendigung des HCl-Stroms wurde ein Gemisch aus 1,84 Liter/min. CH_3Cl und 1,56 Liter/min H_2 (46 Vol.-% H_2) eingeleitet. Die Gasströme beziehen sich auf 30 psig und 21°C. Die Reaktion wurde 20 Stunden lang bei 335°C und 30 psig fortgesetzt. Während der ersten Reaktionsstunden erfolgte eine Erwärmung um 30–40°C. Die Proben wurden in den in Tabelle 8 gezeigten Abständen entnommen. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert.

Die Anfangskonzentrationen an Cu, Sn und Zn in den aktivierten Silicium-Proben der vier Experimente sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Beachte, daß die Anfangskonzentrationen an Zn alle weniger als 50 ppm betrugen. Tabelle 7 zeigt, daß die Reaktion von Lauf 2A, in der die Anfangskonzentration an Sn 29,3 ppm betrug, deutlich weniger selektiv für die Methylchlorhydrosilane war und mehr Methylchloridasilane (HVS) als die Reaktion der Läufe 2B und 2C lieferte.

Tabelle 6: Konzentration der kritischen Spurenelemente und von Kupfer im aktivierten Silicium der Läufe 2A–2D

Lauf	Sn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (Gew.-%)
2A	29,3	24,1	1,97
2B	3,1	1,0	2,14
2C	< 1,5	< 7	4,94
2D	671	40	3,53

Tabelle 8 enthält die Zusammensetzung der Proben, die periodisch während der 20stündigen Reaktion von Lauf 2D gesammelt wurden. Die Daten zeigen, daß eine konstante Geschwindigkeit und Zusammensetzung während der 20-Stunden-Reaktion nicht feststellbar war. Die hohe Sn-Konzentration im aktivierten Silicium bewirkte eine sehr geringe Selektivität (MeSiH und MeSiH/D) für Methylchlorhydrosilane und eine beträchtliche Bildung von Methylchlordisilanen (HVS) und Methyltrichlorsilan (T). Zusammengenommen zeigen die vier Läufe dieses Beispiels, daß die Gesamtkonzentration (MeSiH) der Methylchlorhydrosilane im Produktgemisch 500 Gew.-% übersteigen kann und das Verhältnis MeSiH/D kann größer sein als 1,0, wenn die Sn-Konzentration im aktivierten Silicium geringer als 10 ppm und an Zn geringer als 50 ppm, vorzugsweise geringer als 20 ppm ist.

Beispiel 3

Dieses Beispiel illustriert die Vorteile hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität für Methylchlorhydrosilane (MeSiH) bei Anwendung eines Siliciums, das 40–100 ppm Nickel, verteilt durch alle aktivierten Silicium-Partikel, enthält.

Table 7: Average Hourly Composition of Samples Collected in Runs 2A–2C

Run	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	HVS Wt. %	MD/DM	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
2A	2.52 ± 0.19	17.38 ± 1.60	2.66 ± 0.49	16.05 ± 6.56	58.48 ± 9.26	3.12 ± 1.27	6.59 ± 0.25	19.06 ± 0.82	0.33 ± 0.06	0.27 ± 0.03
2B	14.22 ± 0.78	39.07 ± 1.35	3.04 ± 0.28	6.57 ± 0.47	36.81 ± 1.52	0.21 ± 0.14	2.75 ± 0.11	53.29 ± 1.96	1.45 ± 0.13	0.57 ± 0.07
2C	12.70 ± 1.89	27.64 ± 3.97	5.38 ± 0.81	6.46 ± 1.45	47.66 ± 3.69	0.03 ± 0.03	2.18 ± 0.06	40.33 ± 5.85	0.86 ± 0.19	0.62 ± 0.12

Table 8: Composition of Cumulative Samples Collected During Run 2D

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	HVS Wt. %	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
0–2	2.09	–	7.52	6.64	35.10	40.52	8.13	7.52	0.19	7.58
2–6	0.12	0.09	7.25	2.27	24.24	57.18	8.89	7.34	0.13	3.47
6–8	–	–	5.73	2.00	25.82	54.10	12.35	5.73	0.11	2.34
8–12	–	0.24	5.93	1.79	22.91	65.51	3.62	6.17	0.09	2.03
12–16	0.93	0.32	7.57	2.30	22.90	59.95	4.85	7.89	0.13	1.75
16–20	6.65	0.53	15.25	1.04	30.73	44.54	1.27	15.78	0.35	1.22

Lauf 3A, 3B, 3C

Drei verschiedene Silicium-Proben (Si-1, Si-4, Si-5) wurden in drei separaten Läufen verwendet und in diesem Beispiel zusammengefaßt; Reaktor B wurde in allen drei Fällen verwendet. Die in diesen Experimenten verwendeten Mengen an Silicium und Katalysator sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die Tabelle zeigt auch Reaktionstemperatur, Druck, Wasserstoff- und Methylchlorid-Fließgeschwindigkeiten, Dauer jedes Versuches und die Konzentrationen von Cu, Sn, Zn und Ni, die Anfangs im aktivierten Silicium vorhanden sind.

Die Aktivierung des Silicium-Katalysator-Gemischs erfolgte wie in Lauf 2D, beschrieben mit gasförmigem HCl, ausgenommen, daß die Dauer des HCl-Stroms 60 min in Lauf 3A und jeweils 30 min in den Läufen 3B und 3C betrug.

Tabelle 10 zeigt die Gesamtgewichte der rohen (zum Beispiel enthält das Produkt noch gelöstes Methylchlorid) Produktmischung, die in jedem Lauf erhalten wurde, die Zusammensetzung jedes Produktgemisches, umgerechnet auf Methylchlorid-Gehalt sowie die Geschwindigkeits- und Selektivitätsparameter der Synthese.

Die Daten zeigen, daß Nickelkonzentrationen von etwa 10–100 ppm im aktivierten Silicium eine hohe Selektivität für Methylchlorhydrosilane bewirken. Das MeSiH/D-Verhältnis war größer als 1,0 und der Anfall an MeSiH war in jedem der drei Läufe dieses Beispiels größer als 50 Gew.-%. Jedoch zeigt ein Vergleich der Geschwindigkeit in Lauf 3A, in dem die Anfangskonzentration an Ni in den Silicium-Partikeln 16 ppm betrug, mit den Geschwindigkeiten der Läufe 3B und 3C, in denen die Anfangskonzentrationen an Ni 53 bzw. 83 ppm betrugen, daß die Geschwindigkeiten bei Nickelkonzentrationen von etwa 40–100 ppm höher sind. Zusätzlich muß der Nickel-Promotor in den Silicium-Proben Si-4 und Si-5 in einem katalytisch wirksamen Zustand vorhanden gewesen sein.

Table 9: Reaction Conditions and Activated Mass Composition in the Runs 3A-3C

Run	Si	Catalyst	Temp. °C	Press. psig	H ₂ lit/min	CH ₃ Cl lit/min	Duration Hr.	Cu Wt. %	Sn ppm	Zn ppm	Ni ppm
3A	1,492.4 g Si-1	74.6 g C-2	315 ± 3	30	1.57	1.00	4	3.3	< 5	41	16
3B	1,382.0 g Si-5	73 g C-1	307 ± 3	30	2.03	1.19	8	3.0	< 5	7	53
3C	900 g Si-4	45 g C-0	312 ± 2	30	2.17	2.17	8	3.3	< 3	18	83

Table 10: Composition of the Reaction Products of Runs 3A-3C

Run	Vol.-% H ₂	Weight of Crude (g)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MD/DM	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
3A	61.1	81.3	0.11	16.26	43.52	3.37	5.70	31.03	2.68	59.78	1.93	0.32
3B	63.0	554	3.34	14.82	50.50	1.59	12.42	17.43	3.41	65.32	3.77	1.96
3C	50.6	356.6	1.55	16.84	37.96	4.68	9.16	29.81	2.25	54.80	1.84	1.30

Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt, daß eine Silicium-Probe mit geringem oder inaktivem Nickel-Gehalt (und dadurch geringer Reaktivität in der Direktsynthese der Methylchlorhydrosilane, MeSiH) durch Zugabe von Nickel-Pulver dazu gebracht werden kann, mit schnellerer Geschwindigkeit zu reagieren, da die effektive Nickel-Konzentration im aktivierten Silicium hoch gehalten wird. Diese Probe zeigt auch die Einflüsse der Nickel-Zugabe auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Die drei Läufe dieses Beispiels wurden separat in Reaktor B durchgeführt.

Lauf 4A: In diesem Beispiel wurde die Silicium-Probe Si-1 benutzt. In Lauf 3A wurde gezeigt (Tabelle 9 und 10), daß dieses Silicium einen geringen Nickel-Gehalt hatte.

Ein Gemisch aus 900 g Silicium, Si-1, und 45,1 g Kupfer(I)-chlorid-Katalysator, C-6, wurde unter Stickstoff-Fluidisierung auf 330°C erhitzt und dann 30 Minuten lang wie in Lauf 2D beschrieben mit 2,3 Liter/min gasförmigen HCl aktiviert. Während der Aktivierung wurden 9,0 g Nickel-Pulver (1 Mikron Partikelgröße von Alpha Inorganics, Andover, Mass., Lot # 100675), gemischt mit 30 g Silicium, Si-1, zum Reaktor gegeben. Nach Beendigung des HCl-Stromes wurde 30 Minuten lang Wasserstoff (2,2 Liter/min) verwendet, um die Chlorsilane vom aktivierten Silicium zu desorbieren.

Für die Reaktion wurden CH₃Cl und H₂ mit 1,25 Liter/min eingesetzt, der Reaktionsdruck betrug 30 psig, die Temperatur 280°C. Die Proben wurden 5 Stunden lang stündlich entnommen. Danach wurde die Reaktionstemperatur auf 310°C gesteigert und die Reaktion unter den oben erwähnten Bedingungen fortgesetzt. Nach zwei Stunden wurde ein Gemisch von 9 g Nickel-Pulver und 30 g Si-1 aufs neue durch das Reservoir in den Reaktor gegeben, und der Reaktionsverlauf wurde weitere fünf Stunden verfolgt. Tabelle 11 zeigt die Zusammensetzung und die Geschwindigkeits- und Selektivitätsparameter für die stündlich während des Experimentes entnommenen Proben. Die Daten zeigen, daß die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (0,77% Si pro Stunde) der aus Si-1 und exogen erhaltenem Nickel hergestellten aktivierten Masse höher war als sie in Lauf 3A beobachtet wurde, trotz der 35°C niedrigeren Temperatur in Lauf 4A. Die Daten zeigen auch, daß diese höhere Anfangsgeschwindigkeit sich in Abwesenheit von weiteren Nickel-Zugaben stark vermindert. Die Geschwindigkeitssteigerung während der 6-7 Stunden wurde durch Temperatursteigerung auf 310°C erreicht. Eine zweite Nickel-Zugabe (äquivalent zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Silicium im Reaktor), vorgenommen nach der siebten Stunde, bewirkte eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf 1% Si pro Stunde in der achten Stunde. Wie jedoch das Absinken der Geschwindigkeiten für die Stunden 9-12 zeigt, war die Geschwindigkeitssteigerung nur vorübergehend. Also ist der Effekt von exogen erhaltenem Nickel kurzlebig, wenn nicht die Zugabe häufig oder kontinuierlich vorgenommen wird, um sowohl eine chemisch wirksame Form des Nickels und eine wirksame Nickel-Konzentration im aktivierten Silicium aufrecht zu erhalten.

Lauf 4B: Das Experiment dieses Beispiels wurde ausgeführt durch Fortsetzung des Laufs 3C über acht Stunden hinaus. Zugaben von 9,1-9,6 g Nickel-Pulver in 60 g Silicium, Si-4, erfolgten zu Beginn der neunten, der siebzehnten und der vierundzwanzigsten Stunde. Die Reaktion wurde bei 310-320°C und 30 psig mit 3,17 Liter/min CH₃Cl und 2,17 Liter/min H₂ bis 21 Stunden fortgesetzt. Am Ende dieser 21. Stunde wurde eine Probe des abgekühlten aktivierten Siliciums zur Nickel-Analyse entnommen.

Table 11: Composition of Samples and Performance Parameters for Run 4A

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MD/DM	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
1	3.64	9.41	50.26	1.61	8.79	26.29	5.34	59.67	2.27	0.77
2	1.00	8.61	57.49	2.49	11.81	18.60	6.68	66.10	3.55	0.22
3	0.99	10.04	54.48	1.84	13.64	19.01	5.43	64.52	3.39	0.18
4	0.98	9.31	54.19	2.11	13.61	19.80	5.82	63.50	3.21	0.17
5	0.91	10.87	51.54	1.50	14.63	20.55	4.74	62.41	3.04	0.16
6 ^(a)	0.34	13.87	59.15	1.17	9.63	15.84	4.27	73.02	4.61	0.54
7	0.46	11.56	60.84	1.44	9.84	15.86	5.26	72.40	4.57	0.52
8 ^(b)	1.83	8.74	44.33	0.77	13.09	31.14	5.07	53.07	1.70	1.40
9	3.23	8.38	53.09	0.355	11.71	23.04	6.34	61.47	2.67	0.61
10	4.23	8.50	56.82	0.69	11.52	18.24	6.69	65.32	3.58	0.42
11	3.55	7.76	57.12	0.93	12.10	18.54	7.36	64.88	3.50	0.40
12	3.63	8.06	56.33	0.94	13.07	17.97	6.99	64.39	3.58	0.34

(a) - Temperature raised to 310°C

(b) - Nickel added

Tabelle 12 zeigt die Zusammensetzung der stündlich gesammelten Proben und die dazu gehörenden Leistungsparameter (zum Beispiel Geschwindigkeit, Selektivität). Es wurde beobachtet, daß im Anschluß an die Zugabe von 9,1 g Nickel zur neunten, siebzehnten und von 9,6 g Nickel zur vierundzwanzigsten Stunde zum Reaktor die Reaktionsgeschwindigkeit auf Werte stieg (1,6–2,6% Si pro Stunde), die jenseits der in Beispiel 3C beschriebenen liegen. Wie jedoch aus den Daten für die Zeiträume 13.–16., 21.–23. und 28.–29. Stunde zu ersehen ist, war jede Geschwindigkeitssteigerung nur vorübergehend. Das Experiment zeigte, daß die zeitweilige Geschwindigkeitssteigerung, bewirkt durch exogenes Nickel in der Silicium-Probe, Si-1, die ein inhärentes Nickel-Defizit hat, auch mit der Silicium-Probe Si-4 beobachtet wurde, die ein inhärent wirksames Nickel-Niveau hat. Es ist klar, daß ein Haupteffekt des exogenen Nickels eine Geschwindigkeitssteigerung ist. Die Nickel-Konzentration des aktivierten Siliciums nach der Reaktion wurde durch Analyse zu 0,318 Gew.-% gefunden. Nach der 28. Stunde sank die Reaktionsgeschwindigkeit auf weniger als 1% Si pro Stunde. Folglich zeigt dieses Ergebnis, daß es nicht ausreicht, Nickel-Konzentrationen von mehr als 0,1 Gew.-% im aktivierten Silicium zu haben, um gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten. Das Nickel muß auch in einer katalytisch wirksamen Form vorhanden sein, vorzugsweise, wie in Beispiel 3, verteilt durch alle aktivierten Silicium-Partikel, um beste Resultate zu erreichen.

Table 12: Composition of Samples and Performance Parameters for Run 4B

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MD/DM	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
9 ^(a)	1.20	12.50	20.07	2.09	16.45	47.69	1.61	32.57	0.68	1.12
10	0.74	16.34	28.59	2.99	12.07	39.27	1.75	44.93	1.14	1.77
11	0.28	17.62	30.68	3.31	10.94	37.17	1.74	48.30	1.30	1.57
12	0.83	13.72	37.09	3.63	9.42	35.31	2.70	50.81	1.61	1.53
13	1.31	16.05	39.13	3.32	8.57	31.62	2.44	55.18	1.75	0.99
14	1.12	13.69	39.82	3.36	9.39	31.62	2.91	53.51	1.64	1.06
15	1.56	17.54	39.83	2.97	8.83	29.27	2.27	57.37	1.96	0.96
16	1.78	16.33	39.76	3.62	9.25	29.96	2.44	56.09	1.92	0.60
17 ^(a)	0.58	11.23	21.42	2.29	18.70	45.78	1.91	32.65	0.71	2.42
18	1.31	14.50	31.01	2.77	13.64	36.77	2.14	45.51	1.24	2.04
19	2.05	14.78	31.99	2.34	13.77	35.07	2.16	46.77	1.33	1.44
20	2.24	14.87	33.34	2.46	13.67	33.42	2.24	48.21	1.44	1.30
21	2.33	15.63	35.26	2.04	13.34	31.40	2.26	50.89	1.62	0.93
22	2.46	16.09	36.45	1.97	12.86	30.17	2.27	52.54	1.74	0.81
23	2.29	16.48	39.22	2.28	11.62	28.11	2.38	55.70	1.98	0.63
24 ^(b)	0.88	9.22	19.80	1.73	23.72	44.63	2.15	29.02	0.65	2.32
25	1.46	12.47	30.28	2.05	17.41	36.33	2.43	42.75	1.18	2.33
26	2.00	12.71	33.16	1.84	17.06	33.23	2.61	45.87	1.38	1.65
27	2.18	12.40	33.96	1.70	17.65	32.11	2.74	46.36	1.44	1.15
28	2.11	12.86	36.65	1.66	16.92	29.80	2.85	49.51	1.66	0.82
29	2.03	13.39	39.29	1.65	15.93	27.71	2.93	52.68	1.90	0.65

(a) 9.1 g. Ni added

(b) 9.6 g. Ni added

Lauf 4C: Das Experiment dieses Beispiels wurde bei 310–332°C, 30 psig unter Verwendung von 1,42 Liter/min H₂ und 1,44 Liter/min CH₃Cl durchgeführt. Das aktivierte Silicium wurde hergestellt aus 900 g Silicium, Si-4, 45,0 g Kupfer(II)-chlorid, C-6, und 0,9 g Nickel-Pulver (Partikelgröße 1 Mikron, Alpha Inorganics, Lot # 100675) sowie gasförmigem HCl bei 330–343°C, wie in Lauf 2D beschrieben. Die HCl-Aktivierung wurde für 30 Minuten fortgesetzt. Danach wurde Wasserstoff 30 Minuten lang bei 2,4 Liter/min und 0 psig eingeleitet, um die Chlorsilane von den aktivierten Silicium-Partikeln zu desorbieren. Das Wasserstoff-Methylchlorid-Gemisch wurde dann eingespritzt. Die Anfangsreaktionstemperatur war 330°C.

Außer dem in Tabelle 13 beschriebenen erfolgten stündlichen Zugaben von Nickel-Pulver, vermischt mit Silicium Si-4, zum Reaktor, um das katalytisch aktive Nickel auf einem wirksamen Niveau zu halten und eine Geschwindigkeitsabnahme, beobachtet in den Läufen 4A und 4B, zu vermeiden. Die zugegebenen Feststoffmengen sind in Tabelle 13 verzeichnet. Ebenfalls gezeigt werden in Tabelle 13 die durchschnittlichen stündlichen Temperaturen, die stündlichen Gewichte, des rohen Reaktionsproduktes und des stündlichen Silicium-Gewichtes, berechnet, wie es zu Beginn jeder Stunde im Reaktor sein soll. Die Reaktion wurde für insgesamt 29 Stunden fortgesetzt, an deren Ende wurde eine abgekühlte Probe des aktivierten Siliciums analysiert, es wurden 0,203 Gew.-% Ni gefunden.

Tabelle 14 enthält die Zusammensetzung sowohl der stündlichen Proben als auch die Geschwindigkeits- und Selektivitätswerte für jede Probe. Die Daten zeigen, daß die häufigen Nickel-Pulverzugaben zu einer stetigen und ausnahmsweise hohen Reaktionsgeschwindigkeit führen im Vergleich mit jenen, die in den Läufen 4A und 4B beobachtet wurden. Wenn die Nickel-Zugabe von 0,1 Gew.-% des im Reaktor enthaltenen aktivierten Siliciums beibehalten wird, werden Geschwindigkeiten in Höhe von 3,34 Gew.-% Si pro Stunde bei 330 ± 2°C erhalten. Der ständige Durchschnittszustand war 2,64 ± 0,34 Gew.-% Si pro Stunde. Bei 320 ± 4°C war die Geschwindigkeit im stetigen Zustand 1,40 ± 0,18 Gew.-% Si pro Stunde mit Nickel-Zugaben, äquivalent zu 0,05 Gew.-% des aktivierten Siliciums. Nickel-Zugaben von 0,24 Gew.-% des aktivierten Siliciums liefern eine konstante Geschwindigkeit von 1,25 ± 0,07 Gew.-% Si pro Stunde bei 315 ± 4°C.

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt ebenfalls von der Zugabe des Ni-Pulvers ab. Methyltrichlorsilan und Dimethyldichlorsilan haben zugenommen in den stündlichen Proben unmittelbar nach der Nickel-Zugabe. (Siehe Tabelle 11, Probe 8; Tabelle 12, Proben 17, 24). Die höheren Niveaus des während der Stunden 24–29 von Lauf 4C (siehe Tabelle 13) verwendeten Nickels führte ebenfalls zu einer gesteigerten Bildung von Methyltrichlorsilan während jener Periode (siehe Tabelle 14) im Vergleich zum ersten Teil des Experimentes. Folglich reduziert die Nickel-Zugabe den Prozentsatz an Methylchlorhydrosilanen im Reaktionsprodukt und auch das Verhältnis MeSiH/D. (Siehe Tabelle 11, Beispiel 8; Tabelle 12,

Proben 17, 24). Übereinstimmend damit ist es notwendig, die Nickel-Zugabe zu regulieren, um die Geschwindigkeitsvorteile zu erhalten, die Methyltrichlorsilan-Bildung zu minimieren und die Selektivität für Methylchlorhydrosilane innerhalb wünschenswerter Grenzen zu halten. Es wird bevorzugt, Nickel kontinuierlich oder schubweise in Mengen im Bereich von 0,01–0,25 Gew.-% des aktivierten Siliciums in den Reaktor zu geben, um diesen Anforderungen zu genügen.

Table 13: Reaction Conditions During Run 4C

Time (hr)	Temp., °C	Si Added gm	Ni Added gm	Crude Product gm	Si in Reactor gm
1	330	—	0.9	66.8	872.19
2	333	50.6	0.9	102.7	908.51
3	331	15.0	0.9	123.0	901.90
4	332	10.0	1.0	115.7	885.76
5	331	10.8	0.9	118.4	871.66
6	329	60.0	0.9	145.2	906.60
7	328	20.4	0.9	110.8	896.76
8	328	25.4	0.9	110.3	898.40
9	330	18.4	0.9	105.1	893.96
10	330	25.5	0.9	104.4	897.33
11	329	30.0	0.9	98.2	905.47
12	327	31.0	0.9	94.3	915.82
13	328	30.6	0.9	84.6	926.17
14	326	0	0	46.3	908.12
15	325	0	0	66.8	898.33
16	318	0	0	58.1	884.09
17	323	42.5	0.45	71.0	914.35
18	320	15.0	0.45	64.8	914.44
19	320	10.1	0.45	54.4	910.74
20	317	20.5	0.45	50.7	919.50
21	318	20.1	0.45	51.2	928.66
22	311	0	0	31.2	917.65
23	307	0	0	39.1	911.08
24	314	26.2	2.25	52.9	928.99
25	314	19.0	2.25	54.5	937.70
26	317	15.0	2.25	55.5	940.97
27	318	20.0	2.25	59.1	949.45
28	319	15.1	2.25	61.0	952.25
29	318	10.0	2.25	57.4	949.56

Table 14: Composition of Samples and Performance Parameters for Run 4C

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MD/DM	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
1	5.70	10.43	35.05	4.54	12.23	32.05	45.48	3.36	1.42	1.64
2	3.18	10.74	31.39	5.42	11.66	37.61	42.13	2.92	1.12	2.38
3	2.46	12.44	32.32	5.08	10.23	37.47	44.76	2.60	1.20	2.90
4	2.10	13.78	31.94	4.60	10.06	37.52	45.72	2.32	1.22	2.81
5	1.85	14.34	30.88	4.13	9.75	39.05	45.22	2.15	1.16	2.94
6	1.84	14.69	27.85	3.28	12.46	39.88	42.51	1.90	1.07	3.34
7	1.38	14.93	28.70	3.37	10.97	40.65	43.63	1.92	1.07	2.65
8	2.44	14.23	29.96	3.78	10.74	38.85	44.19	2.11	1.14	2.57
9	2.38	15.30	30.60	3.28	10.69	37.55	45.90	2.00	1.22	2.45
10	2.49	14.02	31.23	3.35	10.63	38.28	45.25	2.23	1.18	2.44
11	2.48	14.74	31.42	2.95	11.42	36.99	46.16	2.13	1.25	2.28
12	2.37	14.34	32.20	2.76	11.50	36.83	46.54	2.25	1.26	2.21
13	2.78	14.37	32.02	2.81	12.33	35.69	46.39	2.23	1.30	1.95
14	3.39	11.68	28.73	2.07	15.94	38.19	40.41	2.46	1.06	1.08
15	2.45	14.60	31.25	2.68	13.93	35.09	45.85	2.14	1.31	1.59
16	2.97	15.97	33.14	2.36	11.95	33.61	49.11	2.08	1.46	1.38
17	3.14	15.05	36.57	2.16	14.83	28.25	51.62	2.43	1.83	1.63
18	3.12	16.45	40.18	1.81	14.26	24.18	56.63	2.44	2.34	1.51
19	3.11	16.18	40.48	1.78	13.92	24.53	56.66	2.50	2.31	1.29
20	2.86	16.00	39.87	1.77	13.85	25.65	55.87	2.49	2.18	1.19
21	2.66	15.67	39.13	1.77	14.35	26.42	54.80	2.50	2.07	1.19
22	4.47	13.26	35.70	1.16	15.73	29.68	48.96	2.69	1.65	0.72
23	2.72	15.86	38.54	1.64	13.89	27.35	54.40	2.43	1.99	0.91
24	3.81	14.47	36.50	1.33	18.10	25.79	50.97	2.52	1.98	1.15
25	2.39	13.68	36.66	0.94	19.13	27.20	50.34	2.68	1.85	1.21
26	2.72	13.55	36.77	0.87	19.08	27.01	50.32	2.71	1.86	1.22
27	2.76	13.31	37.24	1.23	18.63	26.83	50.55	2.80	1.88	1.30
28	2.54	12.55	35.64	1.33	19.93	28.01	48.19	2.84	1.72	1.33
29	2.44	13.69	38.51	1.35	17.22	26.79	52.20	2.81	1.95	1.28

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, daß die Selektivität für Methylchlorhydrosilane (MeSiH) geringer ist, wenn Nickelformiat anstelle von Nickel-Pulver als Quelle des Nickel-Promotors verwendet wird. Die Verwendung von Nickelformiat führt zu einer höheren Methyltrichlorsilan-Bildung. Zwei getrennte Experimente werden in diesem Beispiel zusammengefaßt. Beide Experimente wurden im Reaktor B durchgeführt.

Lauf 5A: Ein Gemisch aus 42,5g Kupfer(II)-chlorid-Katalysator, C-2, und 850g Si-3 wurde unter Stickstoff-Fluidisierung (2,5 Liter/min, 1 atm) auf 320°C erhitzt. Dann wurde Chlorwasserstoffgas (2,5 Liter/min, 1 atm) für 30min eingeleitet. Das Gesamtgewicht der gesammelten Chlorsilane betrug 108,6g.

Die Reaktion wurde ausgeführt mit einem Gemisch aus 1,4 Liter/min Wasserstoff und 1,4 Liter/min Methylchlorid bei $325 \pm 2^\circ\text{C}$ und 30 psig. Während der Reaktion wurden die Mengen an Nickel-Pulver und Silicium in stündlichen Intervallen zugegeben. Die so zugegebenen Mengen werden in Tabelle 15 gezeigt. Das Reaktionsprodukt wurde stündlich gesammelt und nach Abdampfen des nicht umgesetzten Methylchlorids durch Gaschromatographie analysiert. Die Reaktion dauerte insgesamt 21 Stunden.

Tabelle 16 zeigt die Zusammenarbeit der stündlichen Proben und die zugehörigen Geschwindigkeits- und Selektivitätswerte. Es ist bemerkenswert, daß das aus der Silicium-Probe Si-3 und dem Katalysator C-2 hergestellte aktivierte Silicium gegenüber dem 50 Vol.-% Gemisch aus Methylchlorid und Wasserstoff bei 325–330°C und 30 psig in Abwesenheit von zugesetztem Nickel-Pulver unreaktiv war. Die Daten der Tabelle 16 zeigen, daß mit der Zugabe von 0,1–1 Gew.-% Nickel-Pulver die Gesamtkonzentration an Methylchlorhydrosilan in dem stündlichen Reaktionsprodukt im allgemeinen größer als 50 Gew.-% war, das Verhältnis MeSiH/D war im allgemeinen größer als 2 und die Konzentration der Methyltrichlorsilane war im allgemeinen geringer als 20 Gew.-%. Die Addition von 0,1–0,2 Gew.-% Nickel-Pulver in Lauf 5A (Proben 7–10, Tabelle 16) lieferte die höchste Selektivität für Methylchlorhydrosilane.

Table 15: Hourly Additions of Nickel Promoter and Silicon in Runs 5A and 5B

Time (hr)	Si Added (gm)	Run 5A			Si Added	Run 5B		
		Ni Powder Added (gm)	Si in Reactor (gm)	Ni Added (wt. %)		Ni(OOCH) ₂ Added (gm)	Si in Reactor (gm)	Ni Added (wt. %)
1	—	—	824.48	—	—	—	766.73	—
2	40	0.85	859.19	0.099	25	2.5	785.36	0.10
3	17	0.85	873.17	0.097	20	2.5	801.50	0.099
4	14.3	0.90	884.31	0.10	20	2.5	818.33	0.096
5	15	0.9	895.56	0.10	14.3	2.5	829.03	0.095
6	0	0.9	891.58	0.10	10.5	2.5	836.04	0.095
7	14.1	1.3	900.98	0.14	11.0	2.5	844.25	0.094
8	10.4	1.7	906.87	0.19	20.4	5.1	862.09	0.19
9	10.6	1.7	913.89	0.19	12.5	5.3	867.83	0.19
10	10.6	1.7	919.82	0.18	12.1	5.0	869.61	0.18
11	11.2	4.2	925.56	0.45	10.1	5.0	868.73	0.18
12	10.4	4.2	929.44	0.45	10.1	5.0	867.86	0.18
13	10.8	4.3	934.16	0.45	13.3	5.5	871.55	0.20
14	11.2	4.2	937.97	0.45				
15	30.1	9.5	960.60	0.99				
16	0	0	951.04	0				
17	0	0	942.78	0				
18	0	0	935.80	0				
19	0	0	928.17	0				
20	0	0	922.17	0				
21	0	0	917.08	0				

Table 16: Composition of Hourly Samples in Run 5A

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MD/DM	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
1	34.03	5.51	37.55	1.75	6.59	14.57	43.06	6.82	2.96	0.63
2	18.92	9.13	42.30	1.61	12.54	15.50	51.43	4.63	3.32	0.35
3	18.85	9.40	42.70	1.29	12.50	15.26	52.10	4.54	3.41	0.36
4	17.35	9.18	42.37	1.71	12.18	17.21	51.55	4.62	3.00	0.39
5	14.85	9.35	41.72	1.79	12.38	19.91	51.07	4.46	2.57	0.44
6	11.67	10.38	43.20	1.85	11.99	20.91	53.58	4.16	2.56	0.53
7	4.45	15.74	46.26	1.62	11.87	20.06	62.00	2.94	3.09	0.50
8	5.11	14.08	45.31	1.72	13.90	19.88	59.39	3.99	2.99	0.39
9	3.85	13.58	45.29	1.60	14.27	21.41	58.87	3.34	2.75	0.51
10	5.17	13.57	45.59	1.90	12.82	20.95	59.19	3.36	2.82	0.59
11	6.00	11.42	40.44	1.70	15.79	24.65	51.86	3.54	2.10	0.71
12	5.60	10.65	38.74	1.69	16.71	26.61	49.39	3.64	1.86	0.65
13	7.93	9.73	36.49	1.33	18.82	28.71	46.22	3.75	1.61	0.79
14	4.32	9.36	35.51	1.43	19.36	30.02	44.87	3.79	1.50	0.80
15	2.10	11.01	30.67	1.24	20.27	34.71	41.68	2.79	1.20	1.00

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MD/DM	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
16	2.76	12.87	98.75	1.37	17.06	27.19	51.62	3.01	1.90	0.87
17	3.87	13.85	41.46	1.47	15.23	24.12	55.31	2.99	2.29	0.74
18	4.59	13.21	41.81	1.39	15.67	23.33	55.02	3.17	2.36	0.82
19	4.69	13.12	41.65	1.74	15.11	23.69	54.77	3.13	2.31	0.65
20	5.53	13.61	41.98	1.56	15.51	21.81	55.59	3.09	2.55	0.55
21	5.53	13.11	41.82	1.59	16.10	22.05	54.93	3.19	2.49	0.47

Lauf 5B: Wasserfreies Nickelformiat ($\text{Ni}(\text{HCOO})_2$) zur Verwendung in dem Experiment dieses Beispiels wurde aus Nickelcarbonat und Ameisensäure nach dem Verfahren von Bircumshaw und Edwards (Jour. Chem. Soc., [1950], S. 1800) dargestellt. Die Dehydrierung wurde erreicht durch Waschen des grünen Niederschlags mit Aceton und Trocknen im Vakuum (10^{-6} Torr) für 16 Stunden. Die chemische Analyse des getrockneten Feststoffes ergab 31,60 Gew.-% Ni. Der für die Formel $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ berechnete Nickel-Gehalt ist 31,77%.

Das aktivierte Silicium dieses Laufes wurde hergestellt durch Erhitzen von einem Gemisch aus 800 g Silicium Si-3 und 40,9 g Kupfer(I)-chlorid C-2 unter Stickstoff-(2,5 Liter/min, 1 atm) Fluidisierung auf 325°C, dann wurde der Stickstoff durch HCl (2,5 Liter/min, 1 atm) ersetzt. Der HCl-Strom wurde 30 Minuten lang fortgesetzt. Das Gewicht der gesammelten Chlorsilane war 160,4 g. Die Reaktion wurde 13 Stunden lang mit einem Gemisch aus 1,4 Liter/min Wasserstoff und 1,4 Liter/min Methylchlorid bei $325 \pm 2^\circ\text{C}$ und 30 psig durchgeführt. Die Mengen des wasserfreien Nickelformiats und von 65×150 mesh-Silicium Si-3, die in stündlichen Intervallen in den Reaktor gegeben wurden, sind in Tabelle 15 angegeben. Die stündlichen Proben wurden gesammelt und analysiert, wie oben in Beispiel 5A beschrieben.

Tabelle 17 zeigt Zusammensetzung, Selektivitäten und Geschwindigkeit jeder stündlich entnommenen Probe. Die Nickel-Zugaben betrugen während der Stunden 1–7 0,1 Gew.-% des im Reaktor enthaltenen Siliciums, danach in den Stunden 7–13 0,2 Gew.-%. Die Daten zeigen, daß die MeSiH- und MeSiH/D-Werte der Tabelle 17 generell niedriger sind als jene der Stunden 1–10 der Tabelle 16. Die Verwendung von Nickelformiat führte auch zu weniger $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ (DM) und mehr CH_3SiCl_2 (T) im Vergleich zu den mit dem gleichen Äquivalentgewicht Nickel-Pulver beobachteten Werten. Tatsächlich lag die CH_3SiCl_2 -Konzentration in den stündlich entnommenen Proben der Tabelle 17 im allgemeinen oberhalb 20 Gew.-%.

Beispiel 6

Dieses Beispiel illustriert die hohe Selektivität für Methylchlorhydrosilane (MeSiH), die sich aus der Verwendung von Silicium ergibt, das etwa 60 ppm Chrom, verteilt durch alle Partikel des aktivierten Siliciums, ergibt.

Lauf 6A und 6B: In diesem Beispiel werden zwei Experimente zusammengefaßt. Beide wurden in Reaktor B ausgeführt. Silicium-Probe Si-1 mit einer Gesamt-Chrom-Konzentration von 60 ppm wurde im Experiment von Lauf 6A angewendet und Si-4 mit 7,9 ppm Chrom im Lauf 6B. In beiden Fällen wurde der Kupfer(I)-chlorid-Katalysator C-6 benutzt. Die Mengen der verwendeten Reagentien und andere Versuchsbedingungen, die zu den Experimenten der Läufe 6A und 6B gehören, sind in Tabelle 18 angegeben. Das Aktivierungsverfahren für das Silicium und die Durchführung der Experimente in den Läufen 6A und 6B waren die gleichen, wie jene, die vorstehend in den Läufen 4A bzw. 3C beschrieben wurden.

Tabelle 18 zeigt die durchschnittliche stündliche Zusammensetzung und Selektivität der stündlichen Proben, die während der beiden Experimente gesammelt wurden. Die Daten zeigen, daß die Silicium-Probe mit 60 ppm Cr (Lauf 6A) 72,65 Gew.-% Methylchlorhydrosilane (MeSiH) liefert, während mit 7,9 ppm Cr (Lauf 6B) 54,80 Gew.-% MeSiH unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhalten wurden. Das Verhältnis MeSiH/D war 4,5–5,0 für die erste Probe und 1,7–2,0 für die zweite. Jedoch war die Silicium-Probe mit dem niedrigeren Chrom-Gehalt selektiver für Dimethylchlorsilan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$. Dies wurde reflektiert durch den geringeren MD/DM-Wert für Lauf 6B (Tabelle 18). Im allgemeinen wurden Selektivitäten für Methylchlorhydrosilane von mindestens 60 Gew.-% mit Silicium-Proben realisiert, die 30–1500 ppm Cr enthielten, wenn die Reaktion mit 50/50 Vol.-% Wasserstoff–Methylchlorid durchgeführt wurde.

Table 17: Composition of Hourly Samples in Run 5B

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MD/DM	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
1	30.20	2.75	22.49	2.69	8.12	33.75	25.24	8.18	0.75	0.83
2	23.94	3.34	30.30	1.20	20.25	20.97	33.64	9.07	1.60	0.49
3	26.22	3.39	27.16	1.04	28.83	18.36	30.55	8.01	1.66	0.40
4	24.54	3.98	27.22	1.06	24.08	19.12	31.20	6.84	1.63	0.44
5	21.30	4.58	27.27	1.15	24.45	21.25	31.85	5.95	1.80	0.42
6	15.51	5.54	27.74	1.48	25.93	23.80	33.28	5.01	1.83	0.33
7	15.64	4.83	26.55	1.32	26.28	25.38	31.38	5.50	1.23	0.30
8	7.56	11.01	46.10	0.43	19.10	15.80	57.10	4.19	3.62	0.78
9	5.81	10.72	39.57	0.52	22.86	20.52	50.29	3.69	2.45	1.19
10	7.27	10.46	36.51	0.52	23.82	21.42	46.97	3.49	2.19	1.26
11	5.76	10.10	37.94	0.42	24.23	21.55	48.04	3.76	2.23	1.26
12	5.02	10.03	34.54	0.56	26.28	23.57	44.57	3.44	1.89	1.11
13	4.14	9.33	30.30	0.68	28.43	27.12	39.63	3.25	1.46	1.10

Beispiel 7

Dieses Beispiel zeigt, daß Zink und Antimon ebenfalls die selektive Synthese der Methylchlorhydrosilane (MeSiH) inhibiert. Der Reaktor A wurde mit 290 g Si-5 beschickt und bei einem fluidisierenden Stickstoffstrom (1 Liter/min) auf 325°C erhitzt. Dann wurde der Stickstoffstrom durch einen HCl-Strom mit gleicher Geschwindigkeit ersetzt, für 30 Minuten. Die Temperatur stieg auf

333°C. Ein Gemisch von 12g Kupfer-Katalysator C-1 und 10g Silicium Si-5 wurde durch das Reservoir zugefügt. Der HCl-Strom wurde für weitere 15 Minuten fortgesetzt. Dann wurde der HCl-Strom durch einen Stickstoffstrom (600 ml/min) ersetzt, und die Synthese der Methylchlorhydrosilane (MeSiH) begann. Insgesamt wurden 72,3g Chlorsilane aus der HCl-Aktivierungsstufe gesammelt.

Während der Synthese der Methylchlorhydrosilane (MeSiH) wurden 0,5g Katalysator C-1 und 0,5g Silicium Si-5 alle zwei Stunden durch das Reservoir zur Reaktionsmasse gegeben. Nach der siebenten Stunde wurde begonnen, 0,1g SbCl₃ und 0,5g Silicium Si-5 zuzugeben, und die Reaktion wurde weitere zwei Stunden fortgesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug während des Experimentes 330 ± 2°C.

Tabelle 19 zeigt die Zusammensetzung und die Reaktionsparameter für die neun stündlichen Proben. Die Zugabe von SbCl₃ (äquivalent zu 370 ppm SbCl₃ und 197,5 ppm Sb, basierend auf dem Silicium im Reaktor) zerstört effektiv die Selektivität für die Methylchlorhydrosilane (MeSiH) und vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Bildung von Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan und von Methylchlordisilanen wurde gesteigert.

Table 18: Reaction Conditions and Reaction Performance in Runs 6A-6B

Run	Si	Catalyst	Temp. °C	Press. psig	H ₂ lit/min	CH ₃ Cl Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	D Wt. %	MeSiH MD/DM	
6A	900 gm	45,1 gm	310	30	1.25	12.66 ±	59.99 ±	15.85 ±	72.65 ±	4.58 ±	4.74
	Si-1	C-7				1.10	0.84	0.10	1.90	0.05	0.52
6B	900 gm	45 gm	312 ± 21	30	2.17	16.84 ±	37.96 ±	29.81 ±	54.80 ±	1.84 ±	2.26 ±
	Si-4	C-7				0.82	0.80	1.40	1.25	0.13	0.12

Das Antimon-Niveau, das angewendet wurde, lag innerhalb des Bereiches, wie er im Fach gelehrt wird (zum Beispiel US-Patent 4.656.301) zur Förderung der Dimethyldichlorsilan-Bildung. Zusammen mit früheren Experimenten, die in Abwesenheit von zugegebenen Antimon-Metall oder -Verbindungen durchgeführt wurden, zeigt dieses Beispiel, daß die Antimon-Konzentration in dem aktivierten Silicium unter 20 ppm gehalten werden muß, damit jene hohe Selektivität für die Methylchlorhydrosilane (MeSiH) gleichzeitig mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit realisiert werden kann.

Beispiel 8

Dieses Beispiel zeigt, daß der Gehalt an Dimethylchlorhydrosilan, (CH₃)₂SiHCl, in dem Direktsyntheseprodukt im Verhältnis zu Methylchlorhydrosilan, CH₃SiHCl₂, gesteigert werden durch Zugabe von hochreinem CaSi₂ zum aktivierten Silicium.

In diesem Beispiel sind zwei Experimente zusammengefaßt. Beide wurden im Reaktor A durchgeführt mit 300g Silicium Si-1 und 25g Katalysator C-2, wobei das in Beispiel 1A beschriebene HCl-Aktivierungsverfahren verwendet wird. In jedem Fall wurde die Reaktion bei 329 ± 2°C mit einem Gemisch von Methylchlorid (528 ml/min) und H₂ (548 ml/min) durchgeführt für eine Dauer von fünf Stunden vor der Zugabe des Calciumsilicids.

Lauf 8A: CaSi₂ (Cerac, Inc.) mit einer zertifizierten Reinheit von 99,5% wurde durch Röntgenstrahlbeugung und volumetrische Analyse analysiert, dabei wurde gefunden, daß die Reinheit 99 ± 1 Gew.-% beträgt. Die Probe enthielt weiter 0,1 Gew.-% Al und 0,08 Gew.-% Fe. 20g dieses Pulvers (-200 mesh Partikelgröße) wurden mit 10g Katalysator C-2 gemischt und zu Beginn der sechsten Stunde in den Reaktor gegeben. Das zugesetzte CaSi₂ erreichte bis 7,5 Gew.-% des Siliciums im Reaktor. Die Reaktion wurde weitere drei Stunden fortgesetzt mit dem 50,9 Vol.-% H₂-CH₃Cl-Gemisch. Die Analyse der gesammelten Proben wird in Tabelle 19 gezeigt.

Table 19: Composition of Hourly Samples Collected in Example 7

Time (hr)	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MD/DM	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
1	27.39	9.44	44.33	1.87	2.19	14.78	53.77	4.70	3.63	0.68
2	0.98	18.77	40.33	4.03	3.93	31.94	59.10	2.15	1.85	0.39
3 ^(a)	0.29	16.37	35.15	4.04	8.03	36.06	51.52	2.15	1.43	0.92
4	—	16.84	30.16	5.58	7.46	39.93	47.00	1.79	1.18	0.68
5 ^(a)	—	15.34	27.04	4.90	8.50	44.23	42.38	1.76	0.96	1.12
6	—	13.69	22.03	5.85	8.97	49.36	35.72	1.61	0.72	0.90
7	—	15.14	24.32	4.89	9.27	46.28	39.46	1.61	0.85	1.14
8 ^(b)	—	5.82	10.77	5.05	16.18	61.45	16.59	1.85	0.27	0.36
9 ^(b)	—	1.75	7.19	4.35	14.74	68.43	8.94	4.11	0.13	0.30

(a) 0.5g C-1 plus 0.5g Si-5 added at the beginning of the period.

(b) Methylchlordisilanes were formed following SbCl₃ addition viz: 0.75 wt% in #8 and 3.50 wt% in #9.

Lauf 8B: CaSi₂ (kommerzielle Qualität von Elkem Metals Co.) wurde durch Röntgenbeugung und volumetrische Analyse zu 68 ± 4 Gew.-% bestimmt. Die Probe enthielt auch 1,9 Gew.-% Al und 2,0 Gew.-% Fe. 20g des Pulvers plus 13g Katalysator C-2 wurden zu Beginn der sechsten Stunde des Experimentes in den Reaktor gegeben. Das zugegebene CaSi₂ erreichte bis 8,05 Gew.-% des Siliciums im Reaktor zu dieser Zeit. Die Reaktion wurde mit dem 50,9 Vol.-% H₂-CH₃Cl-Gemisch fünf Stunden lang fortgesetzt. Tabelle 19 zeigt die Analyse der gesammelten Proben.

Tabelle 19 zeigt auch die durchschnittliche Zusammensetzung der zehn stündlichen Kontrollproben, gesammelt in den Experimenten der Läufe 8A und 8B vor der Zugabe des Calciumsilicids. Die Daten zeigen, daß 7-8 Gew.-% hochreines CaSi₂ 20,1 Gew.-% (CH₃)₂SiHCl liefern, das heißt ~40% Steigerung gegenüber der Kontrolle. Im Gegensatz dazu ergab das weniger reine CaSi₂ 9,55 Gew.-% (CH₃)₂SiHCl, etwa 48% Abfall im Vergleich zur Kontrolle. Zusätzlich wird die Bildung von (CH₃)₂SiHCl im Vergleich zu CH₃SiHCl₂ gesteigert, und das Verhältnis MD/DM nahm ab im Vergleich zur Kontrolle. Dieses Beispiel zeigt, daß die Zusätze zur Reaktion im wesentlichen frei von Elementen (zum Beispiel Al, Fe) sein sollten, die die Selektivität für Methylchlorhydrosilane verringern.

Beispiel 9

Dieses Beispiel illustriert den Einfluß des Wasserstoffgehaltes des Methylchlorid-Wasserstoff-Gemischs auf die Selektivität und die Geschwindigkeitsparameter der Direktsynthese der Methylchlorosilane bei Atmosphärendruck.

Table 19: Analytical, Selectivity and Rate Data for Runs 8A and 8B

	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MD/DM	MeSiH/D	Rate, % Si/hr
No CaSi ₂	—	14.15 ± 1.67	26.64 ± 4.53	4.41 ± 1.51	6.22 ± 0.78	48.58 ± 3.52	40.79 ± 5.24	1.90 ± 0.32	0.84 ± 0.20	0.63 ± 0.10
Run 8A Cerac CaSi ₂	—	20.10	24.15	3.47	10.11	42.18	44.25	1.20	1.05	0.61
Run 8B Elkem CaSi ₂	0.51	9.55	43.54	2.69	7.30	36.41	53.09	4.56	1.46	0.73

Läufe 9A–9K: Elf Experimente sind in diesem Beispiel zusammengefaßt. Jedes wurde im Reaktor A unter Verwendung der in Tabelle 20 angegebenen Mengen Silicium und Kupfer-Katalysator durchgeführt. Das HCl-Aktivierungsverfahren von Lauf 1A wurde angewendet. Tabelle 20 zeigt auch die Fließgeschwindigkeiten von Methylchlorid und Wasserstoff und die Reaktionsleistungsdaten. Die durchschnittliche Reaktionstemperatur während der Experimente (7–8 Stunden) betrug 328 ± 3°C. Die Läufe 9A–9H wurden ausgeführt mit aktiviertem Silicium, das < 23 ppm Zinn, < 2 ppm Zink und 50 ppm Nickel enthielt. Die Zunahme des Wasserstoffgehaltes führt zu einem Anstieg der Selektivität für Methylchlorhydrosilane (MeSiH). Tatsächlich war die Kurve Gew.-% MeSiH gegen Vol.-% H₂ S-förmig, wobei der Bereich der schnellen MeSiH-Zunahme bei 40–60 Vol.-% H₂ lag. Daraus folgt, daß die unter diesen Bedingungen durchgeführten Reaktionen eine instabile Reaktionsleistung zeigen, da eine geringe Änderung im Wasserstoffgehalt zu einer großen Änderung in der Produktzusammensetzung führen kann. Wasserstoffgehalte über 60 Vol.-% ergeben stabilere Selektivitätswerte, aber die relative molare Umwandlung des Wasserstoffs sinkt mit steigendem Wasserstoffatom. Zusätzlich trat ein scharfer Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei mehr als 50 Vol.-% H₂ auf. Bei etwa 50 Vol.-% H₂ (Läufe 9C und 9D) betrug die Umwandlung des Methylchlorids etwa 11 Mol.-%, die des Wasserstoffs etwa 2 Mol.-%.

Das aktivierte Silicium in den Läufen 9I–9K enthielt jeweils 18 ppm Ni, 15 ppm Sn und 15 ppm Zn. Tabelle 20 zeigt, daß der Wasserstoffgehalt im wesentlichen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Direktsynthese mit dieser aktivierten Masse hat und daß sich die Menge der gebildeten Methylchlorhydrosilane bei 48–64 Vol.-% H₂ nicht ändert. Die Selektivität für die Methylchlorhydrosilane jedoch war geringer als in den Läufen 9A–9H. Die Anwesenheit unerwünschter Zinn-Mengen zeigt einen großen negativen Einfluß auf die Bildung von (CH₃)₂SiHCl.

Table 20: Reaction Conditions and Results for Runs 9A to 9K

Example 9	9A	9B	9C	9D	9E	9F	9G	9H	9I	9J	9K
Silicon	Si-5 300 g	Si-5 300 g	Si-5 300 g	Si-5 300 g	Si-5 300 g	Si-5 300 g	Si-5 300 g	Si-5 300 g	Si-1 246.9 g	Si-1 246.9 g	Si-1 246.9 g
Catalyst	25 g C-1	24 g C-1	25 g C-2	24 g C-1	50 g C-1	25 g C-1	25 g C-1	24 g C-1	3.1 g C-4	3.1 g C-4	3.1 g C-4
CH ₃ Cl, ml/min	823	700	528	615.8	278	228	228	175	1013	784	534
H ₂ ml/min	195	548	548	653.5	653.5	790	790	780	472	708	944
Vol.-% H ₂	19	44	51	52	68	78	78	81	32	48	64
DM wt. %	2.34 ± 0.12	9.73 ± 0.96	16.02 ± 2.17	17.76 ± 1.66	22.10 ± 2.22	21.23 ± 0.88	21.33 ± 1.42	22.78 ± 0.67	7.44 ± 1.22	9.50 ± 1.67	10.71 ± 1.66
MD wt. %	9.75 ± 0.80	18.96 ± 2.57	28.94 ± 2.60	32.48 ± 6.08	46.22 ± 6.26	46.64 ± 1.51	48.28 ± 1.73	46.71 ± 1.01	21.45 ± 1.79	27.54 ± 3.90	27.14 ± 1.80
M wt. %	6.49 ± 0.29	6.40 ± 0.23	4.93 ± 0.48	4.31 ± 0.59	1.94 ± 0.30	2.85 ± 0.08	2.58 ± 0.12	3.36 ± 0.20	2.87 ± 0.41	2.72 ± 0.09	2.67 ± 0.22
I wt. %	13.81 ± 0.79	9.06 ± 0.99	5.64 ± 0.54	6.76 ± 2.02	4.25 ± 1.60	2.92 ± 0.20	3.04 ± 0.9	3.45 ± 0.29	11.97 ± 1.78	10.51 ± 0.55	9.29 ± 0.68
D wt. %	67.62 ± 1.04	55.64 ± 2.38	44.16 ± 4.01	38.66 ± 5.00	25.39 ± 6.49	26.00 ± 1.92	24.62 ± 2.93	23.18 ± 1.11	55.17 ± 2.52	49.33 ± 5.18	50.05 ± 3.30
MeSiH wt. %	12.09 ± 0.85	28.69 ± 3.53	44.96 ± 4.49	50.24 ± 7.11	68.32 ± 8.23	67.87 ± 2.36	69.61 ± 3.13	69.49 ± 1.49	28.90 ± 1.57	37.04 ± 5.56	37.24 ± 3.42
MeSiH/D	0.18 ± 0.02	0.52 ± 0.09	1.02 ± 0.10	1.35 ± 0.42	2.86 ± 0.77	2.63 ± 0.34	2.86 ± 0.46	3.01 ± 0.20	0.53 ± 0.05	0.77 ± 0.21	0.76 ± 0.12
MD/DM	4.17 ± 0.35	1.95 ± 0.07	1.82 ± 0.17	1.83 ± 0.27	2.09 ± 0.16	2.20 ± 0.03	2.27 ± 0.08	2.05 ± 0.05	2.97 ± 0.70	2.92 ± 0.16	2.58 ± 0.34
Rate, % Si/hr	1.08 ± 0.01	0.98 ± 0.09	0.96 ± 0.06	0.99 ± 0.59	0.47 ± 0.08	0.43 ± 0.06	0.48 ± 0.01	0.34 ± 0.03	1.13 ± 0.46	1.26 ± 0.13	1.29 ± 0.26

Beispiel 10

Dieses Beispiel illustriert, daß der instabile Reaktionsverlauf bei der Produktion von Methylchlorhydrosilanen (MeSiH), der auftreten kann, wenn 40–60 Vol.-% H₂ bei Atmosphärendruck (0 psig) verwendet werden, bei Durchführung der Reaktion bei höherem Druck vermieden werden kann.

Läufe 10A–10F: Sechs Experimente, die alle im Reaktor B durchgeführt wurden, sind in diesem Beispiel zusammengefaßt. Die Experimente liefen mit aktiviertem Silicium, das < 2 ppm Zinn, < 15 ppm Zink und mindestens 80 ppm Ni in einer katalytisch

wirkenden Form enthält. Das HCl-Aktivierungsverfahren war das in Lauf 2D beschriebene. Die Fließgeschwindigkeiten von Methylchlorid und Wasserstoff sind in Tabelle 21 aufgelistet, zusammen mit den numerischen Ergebnissen der Experimente. Die durchschnittliche Reaktionstemperatur der Läufe 10A, 10B und 10C betrug $325 \pm 3^\circ\text{C}$ und die der Läufe 10D, 10E und 10F $329 \pm 2^\circ\text{C}$. Der Druck wurde bei 31 ± 1 psig gehalten.

Die Daten der Tabelle 21 zeigen, daß höhere Reaktionsgeschwindigkeiten bei 30 psig, im Vergleich zu 0 psig (Läufe A–9H), realisiert wurden, und daß reproduzierbare Ergebnisse mit 50–72 Vol.-% H_2 bei Überdruck erhalten werden können. Die Geschwindigkeitsabnahme mit steigendem Wasserstoffgehalt in dem zugeführten Gas ist bei 30–60 psig weniger drastisch als bei Atmosphärendruck. Im Lauf 10B (62 Vol.-% H_2) war die Methylchlorid-Umwandlung 28 Mol.-% und die Wasserstoff-Umwandlung 2,8 Mol.-%. Diese Werte stiegen bei niedrigerem Wasserstoffpartialdruck, so daß bei 50 Vol.-% H_2 (Lauf 10D) ihre Werte 33 Mol.-% und 4,5 Mol.-% waren.

Folglich erfolgt eine effizientere Ausnutzung von Silicium, Methylchlorid und Wasserstoff bei Drucken über 1 Atmosphäre absolut (0 psig).

Table 21: Reaction Conditions and Results for Runs 10A to 10F

Run	10A	10B	10C	10D	10E	10F
Silicon g	Si-4 815	Si-4 815	Si-4 815	Si-4 900	Si-4 900	Si-4 900
Catalyst g	C-1 40.8	C-1 40.8	C-1 40.8	C-6 45.0	C-6 45.0	C-6 45.0
CH_3Cl , lit/min	1.40	1.08	0.81	1.40	1.08	0.81
H_2 , lit/min	1.40	1.76	2.03	1.40	1.76	2.03
Duration, hr.	7	7	8	13	6	8
Vol.-% H_2	50	62	71.5	50	62	71.5
TC wt. %	2.54 $\pm$ 0.36	2.63 $\pm$ 0.37	2.88 $\pm$ 0.08	2.31 $\pm$ 0.47	3.18 $\pm$ 0.36	2.64 $\pm$ 0.13
DM wt. %	16.93 $\pm$ 1.33	19.34 $\pm$ 1.33	19.99 $\pm$ 0.47	13.99 $\pm$ 1.25	16.89 $\pm$ 0.78	17.54 $\pm$ 0.24
MD wt. %	32.03 $\pm$ 1.72	40.20 $\pm$ 1.25	40.68 $\pm$ 0.61	30.88 $\pm$ 1.41	41.38 $\pm$ 1.09	44.15 $\pm$ 0.16
M wt. %	2.34 $\pm$ 0.37	3.22 $\pm$ 0.56	2.44 $\pm$ 0.18	3.73 $\pm$ 0.89	2.66 $\pm$ 0.13	1.95 $\pm$ 0.12
T wt. %	11.43 $\pm$ 0.72	10.51 $\pm$ 0.78	11.60 $\pm$ 0.33	11.05 $\pm$ 0.85	11.76 $\pm$ 0.87	10.04 $\pm$ 0.13
D wt. %	34.73 $\pm$ 2.78	24.10 $\pm$ 1.75	22.41 $\pm$ 0.73	38.04 $\pm$ 1.39	24.13 $\pm$ 0.48	23.68 $\pm$ 0.24
MeSiH wt. %	48.96 $\pm$ 2.82	59.54 $\pm$ 1.80	60.67 $\pm$ 0.66	44.87 $\pm$ 1.47	58.27 $\pm$ 1.85	61.69 $\pm$ 0.32
MeSiH/D	1.42 $\pm$ 0.20	2.48 $\pm$ 0.24	2.71 $\pm$ 0.11	1.18 $\pm$ 0.07	2.42 $\pm$ 0.12	2.60 $\pm$ 0.04
MD/DM	1.90 $\pm$ 0.12	2.09 $\pm$ 0.16	2.04 $\pm$ 0.06	2.23 $\pm$ 0.29	2.45 $\pm$ 0.05	2.54 $\pm$ 0.02
Rate, % Si/hr	2.72 $\pm$ 0.10	2.14 $\pm$ 0.06	1.66 $\pm$ 0.08	2.63 $\pm$ 0.34	2.18 $\pm$ 0.06	1.78 $\pm$ 0.06

Beispiel 11

Dieses Beispiel illustriert die Direktsynthese von Methylchlorhydrosilanen (MeSiH), die $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ (DH) enthalten.

Läufe 11A–11G: Alle sieben Experimente dieses Beispiels wurden in Reaktor B mit Gasfließgeschwindigkeiten durchgeführt, die nicht ausreichten, das Bett der aktivierten Silicium-Partikel zu fluidisieren. Für jedes Experiment (11A–11G) wurde die aktivierte Masse in einem Ofen bei 980°C aus den in Tabelle 22 gezeigten Mengen Silicium und Kupfer-Katalysator dargestellt. Unmittelbar vor der Reaktion mit Methylchlorid und Wasserstoff jedoch wurde die Masse mit HCl bei 300°C in Reaktor B geätzt. Die gebildeten Chlorsilane wurden getrennt vom Methylchlorhydrosilan-Produkt (MeSiH) gesammelt und gewogen. Tabelle 22 zeigt die Fließgeschwindigkeiten von Methylchlorid und Wasserstoff, Reaktionstemperatur und -druck, die Dauer und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes jedes Experimentes.

Zum Vergleich, $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ (DH) wurde durch Disproportionierung von $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (MD) mit Hexamethylphosphoramid (HMPA) dargestellt, wie von Dunogues et al. (US-Patent 3.445.200, erteilt am 20. Mai 1969 an Dunogues et al.) beschrieben, und das Produkt wurde durch GC, GC/MS und ^{29}Si -NMR charakterisiert. GC/MS zeigt einen Peak wie m/e 80, einen Basispeak bei m/e 79 (Verlust eines H) und die folgenden zusätzlichen Fragmente: m/e 78 (Verlust von zwei H-Atomen), m/e 65 (Verlust von CH_3) und m/e 45 (Verlust von Cl). Die ^{29}Si -NMR-Resonanz wurde beobachtet bei $-10,80$ ppm (relativ zu Tetramethylsilan).

Table 22: Reaction Conditions and Results for Runs 11A to 11G

Run	11A	11B	11C	11D	11E	11F	11G
Silicon, g	Si-1 921.5	Si-1 783.6	Si-5 1382	Si-1 887.3	Si-5 1425	Si-5 1425	Si-5 1425
Catalyst, g	C-1 48.5	C-1 41.2	C-1 73	C-1 46.7	C-1 75	C-2 75	C-2 75
Temp °C	311 ± 4	307 ± 1	307 ± 1	206 ± 1	329 ± 4	335 ± 4	346 ± 3
Pressure, psig	0	20	30	40	40	50	50
CH ₃ Cl, lit/min	0.42	0.42	0.73	0.59	0.71	1.00	1.00
H ₂ , lit/min	0.47	0.39	1.08	0.92	1.33	1.08	1.08
Duration, hr.	8	8	8	8	8	4	4
Vol.% H ₂	51	49	60	61	65	51	51
DH wt.%	*	5.94	*	5.17	0.79	*	*
TC wt.%	—	1.35	3.34	2.67	1.19	0.24	0.35
DM wt.%	0.31	3.82	14.82	0.54	3.06	10.88	1.85
MD wt.%	32.00	43.93	50.50	42.22	33.49	36.97	32.69
MWt.%	4.01	2.19	1.59	1.26	1.39	3.29	2.97
T wt.%	6.50	8.10	12.42	11.56	15.68	9.30	10.19
D wt.%	57.18	34.76	17.33	36.58	44.40	39.32	51.95
MeSiH wt.%	32.31	53.69	65.32	47.93	37.34	47.85	34.54
MeSiH/D	0.57	1.55	3.77	1.31	0.84	1.22	0.67
MD/DM	103	11.50	3.41	78	10.74	3.40	17.67
Rate, % Si/hr	0.33	0.47	1.96	0.38	2.33	0.95	1.36

* DH incompletely resolved from methyl chloride in GC. Presence shown by capillary GC/MS and GC/FTIR.

Die Daten der Tabelle 22 zeigen, daß CH₃SiH₂Cl (DH) in den Reaktionsprodukten beobachtet wurde, die bei 2–50 psig und 300 bis 350 °C in einem Festbettreaktor erhalten wurden. In den Läufen 10A, 10C, 10F und 10G wurde das Auftreten von CH₃SiH₂Cl (DH) durch Kapillar-GC/MS und Beobachtung einer unvollständig aufgelösten Schulter an der abfallenden Kante des Methylchlorid-Peaks in der gepackten Säulen-GC bestimmt. Es gibt eine unzureichende Trennung des CH₃SiH₂Cl (DH) von CH₃Cl in diesen Beispielen, was keine quantitative Analyse durch gepackte Säulen-GC gestattet. GC/FTIR wurde ebenfalls benutzt, um zu zeigen, daß die Komponenten, die zusammen mit Methylchlorid eluiert wurden in der gepackten Säulen-GC, Si-H-Schwingungen bei etwa 2200 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, 910 cm⁻¹, 680 cm⁻¹ und 510 cm⁻¹ haben.

Beispiel 12

Dieses Beispiel illustriert den potenzierenden Einfluß der Methylchlorsilane (M, T, D) auf die Geschwindigkeit der Direktsynthese von Methylchlorhydrosilanen (MeSiH). Das Experiment dieses Beispiels dauerte insgesamt 51 Stunden, verteilt über einen Zeitraum von neuen Tagen, während der die Mengen an (CH₃)₂SiCl₂ (D), CH₃SiCl₃ (T) und (CH₃)₃SiCl (M) und ihre Gemische unmittelbar in das Fließbett der aktivierten Silicium-Partikel eingespritzt wurden.

Ein Gemisch aus 250 g Silicium Si-6 und 12,5 g Katalysator C-6 wurde in den Reaktor A geschickt. Während des Verlaufes des Experimentes wurden keine weiteren Mengen Silicium oder Katalysator zugesetzt. Das Gemisch wurde unter Argon-(1 Liter/min)-Fluidisierung auf 350 °C erhitzt. Unterdesen wurde eine Spritze mit (CH₃)₂SiCl₂ (D), montiert auf einer Einspritzpumpe, unter Verwendung von leckfesten, rostfreien Stahl-Luerlok®-Fittingen am Reaktoreingangrohr angebracht. Der Anbringungsart lag etwa 4 Zoll von der tragenden Fritte entfernt an der Reaktorbasis. Dieser Punkt liegt ebenfalls stromabwärts der Methylchlorid- und Wasserstoffzuleitungen, um den maximalen Transport des Methylchlorsilan-Dampfes in das Fließbett zu sichern. Das Reaktoreinlaßrohr wurde elektrisch geheizt und völlig mit Isoliermaterial umhüllt, um eine schnelle und vollständige Verdampfung des Methylchlorsilans zu sichern. Ein Thermoelement in der Leitung zeichnet die Dampftemperatur auf. Wenn die Reaktortemperatur 350 °C erreicht hatte und die Einleitungsstemperatur 110 °C, wurde Argon durch Wasserstoff (1 Liter/min) ersetzt, und die Einspritzung des (CH₃)₂SiCl₂ (D) wurde begonnen. In der folgenden Stunde wurde eine Gesamtmenge von 13,5 gm (CH₃)₂SiCl₂ (D) durch die Pumpe geliefert. Der den Reaktor verlassende (CH₃)₂SiCl₂ (D)-Dampf wurde mit Trockeneis/Isopropanol als Kühlmittel gekühlt. Es wurde jedoch visuell beobachtet, daß etwas (CH₃)₂SiCl₂ (D) aus dem Kondensator, zusammen mit dem Wasserstoff, entwich. Die Direktsynthese der Methylchlorhydrosilane (MeSiH) begann, nachdem die Reaktortemperatur auf 330 °C gesunken war und der Gasstrom auf 615 ml/min CH₃Cl und 500 ml/min H₂ geändert worden war. (CH₃)₂SiCl₂ (D), kondensiert während der Aktivierungsstufe wie sie oben beschrieben wurde, wurde in die erste der stündlichen Proben einbezogen. Die Proben wurden stündlich gesammelt (Ausnahme die Stunden 23 und 24) und nach Abdampfen des überschüssigen Methylchlorids analysiert. Die Temperatur des Bettes wurde bei 330–332 °C während des ganzen Experimentes gehalten.

Die während des Experimentes eingespritzten Mengen (CH₃)₂SiCl₂ (D), CH₃SiCl₃ (T) und (CH₃)₃SiCl (M) sowie die Dauer der Zugabe sind in Tabelle 23 aufgelistet. Wenn Gemische verwendet wurden (15.–18. Stunde, 23.–24. Stunde, 29.–32. Stunde, 35. Stunde, 40. Stunde, 43. Stunde), zeigt die Tabelle auch die Zusammensetzung des Gemischs. Zum Beispiel enthielt die zwischen der 15.–18. Stunde eingespritzte Mischung 86,4 Gew.-% (CH₃)₂SiCl₂ (D) und 13,6 Gew.-% CH₃SiCl₃ (T).

Tabelle 23 zeigt auch die absoluten gravimetrischen Mengen der Bestandteile der stündlichen Proben, berechnet aus der quantitativen GC-Analyse. In der Tabelle bezieht sich das Probengewicht auf die Gesamtmenge der Methylchlorsilane (M, T, D), Methylchlorhydrosilane (MeSiH), Trichlorsilane (TC) und des nicht abgedampften Methylchlorids, das während jeder Probenperiode zurückerhalten wurde.

Tabelle 24 zeigt die prozentuale Zusammensetzung und die Leistungsparameter der stündlichen Proben. Das Produktgewicht ist das Gewicht der Methylchlorsilane (M, T, D), Methylchlorhydrosilane (MeSiH) und Trichlorsilane (TC), die tatsächlich während der Direktsynthese gebildet wurden. Es wurde errechnet durch Subtrahieren des Gewichtes von Methylchlorid und des

Gewichtes jeder eingespritzten Verbindung vom Probengewicht. Bei der Berechnung der Werte in Tabelle 24 wurde in Betracht gezogen, daß folgende Beziehung zwischen den Verbindungen in der Probe besteht:
 zurückgewonnene Menge = eingespritzte Menge + im Reaktor gebildete Menge - (im Bett absorbierte Menge + im Bett umgesetzte Menge + Verlustmenge durch Verdampfen)

Verluste durch Adsorption, Reaktion und Verdampfen traten auch auf, wenn keine Einspritzungen vorgenommen wurden. GC- und GC/MS-Analysen der aus den Einspritzungen in separaten Kontrollexperimenten zurückgewonnenen Methylchlorsilane zeigten keinen feststellbaren Beweis einer chemischen Umwandlung des eingespritzten Methylchlorsilans. Dementsprechend wurde in den Berechnungen angenommen, daß die Verluste annähernd konstant und zu vernachlässigen waren. Der Unterschied zwischen dem zurückgewonnenen und dem zugegebenen Material ist das, was in der Direktsynthese gebildet wurde. Wenn das Gewicht einer bestimmten, in einer Probe zurückgewonnenen Verbindung geringer war als die eingespritzte Menge, wurde das Defizit übertragen und von der anschließenden Probe subtrahiert, bis die Nettoausbeute realisiert war. Die leeren Eingänge in Tabelle 24 für D, M und T stehen für jene Fälle, in denen Defizite existierten.

Die in den Tabellen 23 und 24 präsentierten Daten zeigen, daß während der Methylchlorsilan-Zugabe (Stunden 5-8, 15-18, 23-24, 30-33, 36, 41, 44) die Bildung der eingeführten Verbindung(en) unterdrückt wurde und die Gesamtgeschwindigkeit der Silicium-Umwandlung abnahm. Es gab auch eine Zunahme des Prozentsatzes der Methylchlorhydrosilane (DM, MD, MeSiH) im Produkt, aber die absolute Menge dieser Verbindungen, die gebildet wurden, nahm ab. Während der Stunden 30-33 wurde die Einspritzung von D + T auf die ersten 30 Minuten jeder Stunde beschränkt. In dem Falle war die Abnahme der stündlichen Geschwindigkeit während der Zugabe nicht feststellbar, und es gab die Nettobildung aller Produkte. Die maximale Geschwindigkeit der Zugabe betrug 0,1-0,15 g/min während des ganzen Experimentes.

Gemische von D und T (Stunden 15-18, 23-24, 30-33) oder M und T (Stunden 36, 41, 44) ergaben einen Geschwindigkeitsanstieg nach der Einspritzung, die das 2-5fache des Wertes vor der Einspritzung betrug. Die hohen Geschwindigkeiten (bis zu 3,07% Si-Umwandlung pro Stunde bei 35 Stunden), erhalten in diesem Experiment bei 0 psig durch die Direktsynthese dieser Erfindung zur Produktion von Methylchlorhydrosilanen (MeSiH), waren für Fachleute beispiellos. Tabelle 23 zeigt, daß die gesteigerte Produktbildung nicht nur auf die Verbindung(en), die gerade eingespritzt worden ist, zurückzuführen ist, sondern auf alle Methylchlorsilane und Methylchlorhydrosilane (MeSiH). Beachte jedoch, daß der Prozentsatz an $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ (DM) und $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (MD) nach der Zugabe sinkt (Tabelle 24). Dementsprechend kann das Verhältnis MD/DM kleiner als 1 sein.

Die Daten zeigen auch, daß das Verhältnis MD/DM durch die Wahl der Methylchlorsilane, die in den Reaktor eingespritzt werden, gesteuert werden kann. Das Verhältnis war im allgemeinen im Anschluß an die Zugabe von D oder M + T > 2, jedoch < 2 nach der Zugabe von D + T.

Beispiel 13

Dieses Beispiel illustriert die Vorteile des Einspritzens von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (M) und/oder CH_3SiCl_3 (T) mit Geschwindigkeiten von > 0,1 g/min in das Fließbett bei der Direktsynthese von Methylchlorhydrosilanen (MeSiH) dieser Erfindung. Silicium-Umwandlungsgeschwindigkeiten von > 1% pro Stunde und MeSiH/D-Verhältnisse > 1 wurden gleichzeitig erhalten. Ausgenommen, wie nachstehend beschrieben, wurden die beiden separaten Läufe dieses Beispiels, in der in Beispiel 12 beschriebenen Weise in Reaktor A durchgeführt. Der Bereich der Einspritzgeschwindigkeiten für Methylchlorsilan betrug im Lauf 13A 0,2-0,3 g/min.

Die Reaktionstemperatur war $331 \pm 2^\circ\text{C}$. Im Lauf 13B war die Zugabegeschwindigkeit etwa 2 gm/min, und die Reaktionstemperatur wurde bei $355 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten.

Table 23: Gravimetric Contents of Additives and Samples in Example 12

Time (hr)	Additive	Additive Wt. g	Duration min.	Sample Wt. g	CH_3Cl g	TE g	DM g	MD g	M g	T g	D g
1	D	13.5	60	15.09	1.796	0.122	0.973	2.520	0.238	0.448	8.994
2				6.24	0.858	0.070	0.939	1.576	0.273	0.365	2.159
3				6.67	0.870	-	0.929	1.930	0.311	0.412	2.218
4				6.66	0.511	0.039	0.905	1.626	0.390	0.525	2.665
5	D	7.50	60	8.26	1.324	-	0.518	1.322	0.090	0.208	4.798
6		7.58	60	11.09	1.857	-	0.670	1.553	0.145	0.260	6.607
7		7.61	60	10.10	0.297	-	0.591	1.370	0.203	0.376	7.265
8		7.62	60	12.58	1.478	-	0.823	1.751	0.281	0.499	7.747
9				8.75	1.021	-	0.823	1.712	0.309	0.562	4.324
10				7.04	0.608	-	0.815	1.689	0.327	0.601	3.000
11				7.81	0.865	-	0.924	1.874	0.354	0.645	3.149
12				4.90	-	-	9.346	0.723	0.267	0.542	3.022
13				3.47	0.739	-	0.519	0.900	0.108	0.308	0.896
14				4.54	0.596	-	0.592	1.400	0.117	0.359	1.530
15	86.4% D 13.6% T	8.17	60	11.68	1.405	-	0.757	1.576	0.223	1.071	6.648
16		8.02	60	13.41	1.855	-	0.945	1.781	0.304	1.193	7.331
17		7.16	60	12.51	1.749	-	0.940	1.725	0.318	1.136	6.643
18		7.77	60	15.33	2.396	0.120	1.099	1.222	0.414	1.473	8.606
19				14.10	2.139	-	1.287	2.188	0.422	1.260	6.805
20				18.71	1.218	-	1.639	2.735	0.748	1.976	10.393
21				6.50	0.977	-	0.814	1.398	0.231	0.621	2.458
22				9.86	1.030	-	1.130	1.961	0.338	0.928	3.474
23-24	75.0% D 25.0% T	16.78	120	32.12	3.777	-	2.586	4.195	0.758	4.143	16.661

Time (hr)	Additive	Additive Wt. g	Duration min.	Sample Wt. g	CH ₃ Cl g	TC g	DM g	MD g	M g	T g	D g
25				14.47	1.810	—	1.538	2.146	0.433	1.738	6.805
26				16.02	1.350	—	1.892	2.884	0.540	1.874	7.480
27				25.23	1.491	—	2.632	3.999	0.923	3.171	13.014
28				6.01	0.608	—	8.871	1.721	0.180	0.600	2.030
29				9.64	1.320	—	1.149	2.146	0.246	0.854	3.925
30	83.2% D 16.8% T	4.63	30	12.05	1.634	—	1.262	2.056	0.287	1.245	5.566
31		1.94	30	14.24	1.972	—	1.584	2.500	0.356	1.424	6.44
32		0.84	30	16.54	2.316	—	1.862	2.860	0.422	1.637	7.442
33		4.62	30	20.18	2.763	—	2.177	3.370	0.462	2.331	9.077
34				16.17	1.413	—	2.069	3.147	0.411	1.910	7.220
35				27.25	1.760	—	3.087	5.180	0.755	3.214	13.254
36	83.5% M 16.5% T	3.72	60	8.72	1.315	—	0.987	2.339	1.766	0.942	1.371
37				11.61	1.498	—	1.325	3.116	0.526	1.047	4.098
38				10.50	0.772	—	1.392	2.762	0.207	1.107	4.260
39				13.10	1.652	—	1.715	3.402	0.238	1.381	4.712
40				10.83	1.048	—	1.784	3.148	0.193	1.148	3.509
41	83.5% M 16.5% T	4.84	60	13.05	1.650	—	1.917	3.646	1.341	1.331	3.165
42				15.56	2.163	—	2.155	4.254	1.276	1.676	4.036
43				21.53	1.182	—	2.513	5.604	0.883	2.973	8.375
44	76.2% 23.8% M	6.37	60	8.12	1.000	—	1.047	2.990	0.592	1.773	0.718
45				10.44	1.265	—	1.350	3.745	0.510	1.932	1.638
46				10.25	1.168	—	1.533	3.797	0.261	1.481	2.010
47				10.13	1.287	—	1.616	3.829	0.179	1.235	1.984
48				12.19	1.716	—	1.885	4.290	0.145	1.252	2.932
49				11.43	1.275	—	1.772	4.435	0.136	1.290	2.523
50				11.89	2.197	—	1.877	5.378	0.105	1.124	2.109
51				18.87	0.909	—	2.125	7.501	0.181	2.170	5.444

Table 24: Hourly Product Composition of Example 12

Time (hr)	Additive	Product Wt. gms	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	MD/DM	Rate, % Si/hr
1	D	4.30	2.84	22.62	58.59	5.53	10.42		81.21		2.59	0.43
2		5.38	1.30	17.44	29.29	5.08	6.77	40.12	46.73	1.17	1.68	0.52
3		5.80	—	16.01	33.28	5.04	6.73	39.80	49.29	1.24	2.08	0.57
4		6.15	0.63	14.71	26.45	6.35	8.54	43.32	41.16	0.95	1.80	0.55
5	D	2.14	—	24.23	61.83	4.21	9.73		86.06		2.55	0.22
6	D	2.63	—	25.50	59.09	5.52	9.89		84.59		2.32	0.27
7	D	2.54	—	23.27	53.94	7.99	14.80		77.21		2.32	0.26
8	D	3.48	—	23.64	50.30	8.07	14.34	3.65	73.94	20.26	2.13	0.36
9		3.71	—	22.18	46.15	8.33	15.15	8.19	68.33	8.34	2.08	0.38
10		6.43	—	12.66	26.26	5.08	9.35	46.66	38.92	0.83	2.07	0.62
11		6.95	—	13.30	26.98	5.09	9.29	45.34	40.28	0.89	2.03	0.68
12		4.90	—	7.06	14.75	5.44	11.07	61.68	21.81	0.35	2.09	0.47
13		2.73	—	19.00	32.95	3.95	11.29	32.81	51.95	1.58	1.73	0.28
14		3.94	—	15.01	35.50	2.96	7.75	38.78	50.51	1.30	2.37	0.40
15	86.4% D 13.6% T	2.56	—	29.62	61.66	8.72			91.28		2.08	0.28
16	86.4% D 13.6% T	3.10	—	30.51	57.51	9.82	2.16		88.02		1.89	0.34
17	86.4% D 13.6% T	3.60	—	26.10	47.89	8.83	4.58	12.60	73.99	5.87	1.83	0.39
18	86.4% D 13.6% T	5.15	2.33	21.34	23.73	8.04	8.14	36.43	45.07	1.24	1.11	0.53
19		11.96	—	10.76	18.30	3.52	10.54	56.89	29.06	0.51	1.70	1.18
20		17.49	—	9.37	15.64	4.28	11.30	59.42	25.01	0.42	1.67	1.74
21		5.52	—	14.75	25.32	4.18	11.24	44.50	40.07	0.90	1.72	0.58
22		7.83	—	14.43	25.04	4.32	11.85	44.36	39.47	0.89	1.74	0.82
23-24	75.0% D 25.0% T	11.62	—	22.15	36.11	6.52		35.12	58.36	1.66	1.62	0.65
25		12.66	—	12.15	16.95	3.42	13.73	53.75	29.10	0.54	1.40	1.32
26		14.67	—	12.90	19.66	3.68	12.77	50.99	32.56	0.64	1.52	1.57
27		23.74	—	11.09	16.85	3.89	13.36	54.82	27.94	0.51	1.52	2.55

Time (hr)	Additive	Product Wt. gms	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	MD/DM	Rate, % Si/hr
28		5.40	—	16.12	31.86	3.33	11.11	37.58	47.98	1.28	1.98	0.62
29		8.32	—	13.81	25.79	2.96	10.26	47.18	39.60	0.84	1.87	0.64
30	83.2% D 16.8% T	5.79	—	21.81	35.53	4.96	8.07	29.62	47.34	1.94	1.63	0.69
31	83.2% D 16.8% T	10.33	—	15.33	24.21	3.45	10.63	46.38	39.54	0.85	1.58	1.20
32	83.2% D 16.8% T	13.38	—	13.91	21.37	3.15	11.18	50.39	35.28	0.70	1.54	1.55
33	83.2% D 16.8% T	12.80	—	17.01	26.33	3.62	12.14	40.90	43.34	1.06	1.55	1.53
34		14.76	—	14.02	21.32	2.79	12.94	48.93	35.34	0.72	1.52	1.70
35		25.49	—	12.11	20.32	2.96	12.61	52.00	32.43	0.62	1.68	3.07
36	83.5% M 16.5% T	5.03	—	19.64	46.55		6.53	27.28	66.19	2.43	2.37	0.66
37		9.59	—	13.82	32.51		10.92	42.75	46.33	1.03	2.35	1.22
38		9.52	—	14.62	29.01		11.63	44.74	43.63	0.98	1.98	1.23
39		11.21	—	15.30	30.35		12.32	42.03	45.65	1.09	1.98	1.46
40		9.59	—	18.60	32.83		11.97	36.59	51.43	1.41	1.77	1.29
41	83.5% M 16.5% T	9.26	—	20.70	39.37		5.75	34.18	60.07	1.76	1.90	1.29
42		12.12	—	17.78	35.10		13.82	33.30	52.88	1.59	1.97	1.67
43		19.47	—	12.91	28.79		15.27	43.03	41.70	0.97	2.23	2.66
44	76.2% T 23.8% M	4.76	—	22.02	62.88			15.10	84.90	5.62	2.86	0.73
45		6.73	—	20.05	55.62			24.23	75.67	3.11	2.77	1.02
46		7.67	—	19.97	49.49		4.34	26.20	69.46	2.65	2.48	1.16
47		8.69	—	18.60	44.07	0.29	14.21	22.83	62.67	2.75	2.37	1.30
48		10.47	—	17.71	40.96	1.38	11.95	27.99	58.67	2.10	2.31	1.59
49		10.16	—	17.45	43.67	1.33	12.70	24.85	61.12	2.46	2.50	1.57
50		10.59	—	17.72	50.77	0.99	10.61	19.91	68.49	3.44	2.87	1.68
51		17.96	—	11.83	41.76	1.01	15.09	30.31	53.59	1.77	3.53	2.80

Lauf 13A: 250g Silicium Si-6 und 12,83g Katalysator C-6 wurden in den Reaktor gegeben und unter Argon (1 Liter/min)-Fluidisierung auf 350°C erhitzt, CH_3Cl (615ml/min) und H_2 508ml/min) kamen dann an die Stelle des Argons. Gleichzeitig wurde durch die Einspritzpumpe CH_3SiCl_3 (T) geliefert und im Reaktoreinleitungsrohr, gehalten bei 100°C, verdampft. Insgesamt wurden innerhalb der nächsten Stunde 15,3g CH_3SiCl_3 (T) mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0,26g pro Minute eingespritzt. Innerhalb von etwa 30 Minuten stieg während der Einspritzung die Temperatur auf 370°C. Nachdem die erste stündliche Probe aus dem Kondensor entnommen war, wurde die Reaktortemperatur auf 330°C gesenkt. Diese Temperatur wurde (innerhalb von 2°C) während der verbleibenden 32 Stunden des Experimentes beibehalten.

Tabelle 25 zeigt die Mengen an CH_3SiCl_3 (T) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (M), die zu den anderen Zeiten während des Experimentes eingespritzt wurden, und die Dauer der Zugaben.

Die absoluten Gewichte jeder in den Proben anwesenden Verbindung sind ebenfalls in Tabelle 25 beschrieben. Die prozentuale Zusammensetzung und die Leistungsparameter für die stündlichen Produktgemische sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Lauf 13B: 250g Silicium Si-6 und 12,8g Katalysator C-6 wurden im Reaktor A mit Argon, wie in Beispiel 12 beschrieben, auf 350°C erhitzt. Das Bett wurde für 48 Stunden bei 350°C fluidisiert, bevor die Reaktion beginnt. CH_3Cl (615ml/min), H_2 (508ml/min) und CH_3SiCl_3 (T) wurden alle gleichzeitig eingespritzt. 19,90g CH_3SiCl_3 (T) wurden in den erhitzten Reaktoreinlaß (128°C) während der 10 Minuten dauernden Einspritzperiode gepumpt. Die Abwesenheit sichtbarer Flüssigkeit im Einlaßrohr während und unmittelbar nach der Einspritzung bestätigt die schnelle Verdampfung und den schnellen Transport des CH_3SiCl_3 (T). Die Reaktortemperatur betrug zu Anfang 353°C. In diesem Experiment wurde keine exotherme Reaktion beobachtet.

Eine zweite Einspritzung von CH_3SiCl_3 (T), 20,21 g in 10 Minuten erfolgte während der zweiten Stunde. Die Tabellen 27 und 28 zeigen die Daten für die zehn Stunden dieses Experimentes.

Die Daten der Tabellen 25–28 zeigen, daß Geschwindigkeiten der Direktsynthese von > 1% Si-Umwandlung pro Stunde und vorteilhafte Selektivitäten ($\text{MeSiH} > 50\text{ Gew.-%}$, $\text{MeSiH/D} > 1$) realisiert wurden, wenn die Einspritzungen der Methylchlorsilane innerhalb von 30 Minuten vollendet waren, vorzugsweise innerhalb von 20 Minuten. Zusammengekommen mit den Ergebnissen von Beispiel 12 zeigen diese Daten auch, daß es für die Gesamtreaktion vorteilhaft ist, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (M) und/oder CH_3SiCl_3 (T) als Zusätze zu verwenden. In Gemischen kann der $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (M)-Gehalt niedriger als 0,001 Gew.-% sein, vorzugsweise aber 10–30 Gew.-%. Darüber hinaus, wenn CH_3SiCl_3 (T) verwendet wird, ist es vorteilhaft für die Bildung höherwertiger Produkte, die Zugabe in häufigeren Intervallen (1.–10. Stunde bei Laboratoriumsarbeit) zu wiederholen, um die Bildung von CH_3SiCl_3 (T) zu unterdrücken, einem ökonomisch weniger wertvollen Produkt, auf weniger als 10 Gew.-%.

Die in diesem Beispiel angewendeten Geschwindigkeiten der Methylchlorsilan-Zugabe rangieren von 0,25–2,02g pro Minute. Hohe Geschwindigkeiten sind für Arbeiten im kommerziellen Maßstab wünschenswert. In der Tat sind Zugabegeschwindigkeiten entsprechend Gasströmen bis zu einer Höhe, bei der das Silicium vollständig aufgebraucht wird im Reaktor, vorteilhaft. Es wird jedoch vorgezogen, Zugabegeschwindigkeiten zu verwenden, die beträchtlich darunter liegen. Basierend auf der Fließgeschwindigkeit des Methylchlorids und dem Gewicht des in den Experimenten dieses Beispiels verwendeten Siliciums kann berechnet werden, daß während der Einspritzperiode die Menge der Methylchlorsilane (M, T, D), die zugegeben wird, das 0,2–2,0fache des Methylchlorid-Gewichtes oder das 0,001–0,1fache des Silicium-Gewichtes im Reaktor betragen sollte.

Table 25: Gravimetric Contents of Additives and Samples in Run 13A

Time (hr)	Additive	Additive Wt. g	Duration min.	Sample Wt. g	CH ₃ Cl g	TC g	DM g	MD g	M g	T g	D g
Time (hr)	Additive	Additive Wt. g	Duration min.	Sample Wt. g	CH ₃ Cl g	TC g	DM g	MD g	M g	T g	D g
1	T	15.3	60	25.71	3.186	–	2.039	5.137	0.591	10.551	4.206
2				9.13	1.173	–	0.801	2.320	0.255	2.126	2.455
3				3.29	0.457	0.014	0.288	1.256	0.084	0.271	0.920
4				3.39	0.589	–	0.296	1.165	0.082	0.247	1.011
5				4.61	0.612	–	0.420	1.376	0.136	0.282	1.784
6	T	7.46	30	11.56	0.191	–	0.611	1.670	0.270	5.759	2.059
7				8.91	0.687	–	0.710	2.045	0.368	1.019	4.081
8				1.63	0.100	–	0.173	0.472	0.050	0.165	0.671
9	T	7.60	30	8.92	0.940	–	0.599	1.323	0.094	4.409	1.555
10				7.72	0.931	–	1.132	2.057	0.186	0.831	2.583
11				11.12	1.343	–	1.735	2.876	0.260	0.851	4.055
12	52.61% T 47.39% T	5.17	21	15.90	1.918	–	1.868	3.196	1.773	2.323	4.822
13		4.83	18	16.23	1.833	–	2.011	3.387	1.712	2.355	4.932
14		5.04	16	19.09	2.212	–	2.463	4.435	1.842	2.591	5.547
15		5.15	14	24.31	2.232	–	3.170	5.781	2.074	3.544	7.509
16	M	4.34	14	5.81	0.561	0.034	0.494	1.097	2.129	0.451	1.044
17				8.78	0.750	–	1.449	2.549	0.355	0.930	2.748
18				13.11	1.437	–	2.239	4.394	0.306	1.150	3.884
19				14.72	1.615	–	2.703	4.949	0.274	1.526	3.653
20				18.43	1.749	–	2.828	5.658	0.256	1.732	6.207
21				20.30	1.886	–	3.043	8.388	0.229	1.870	4.884
22				19.36	1.829	–	2.883	6.393	0.211	1.990	6.054
23				34.23	0.969	0.257	3.666	9.608	0.599	6.819	12.312
24	M	11.85	14	21.74	3.200	–	1.120	3.035	8.070	4.259	2.056
25				13.10	1.561	–	2.231	3.828	0.529	1.499	3.452
26				18.05	2.520	–	3.005	5.115	0.316	1.942	5.152
27				21.05	2.747	–	3.324	5.772	0.358	2.551	6.298
28				20.77	2.316	–	2.951	5.346	0.289	2.414	7.454
29				20.17	2.199	–	3.041	5.577	0.309	2.707	6.337
30				20.99	2.506	–	2.800	5.472	0.254	2.517	7.441
31				20.83	2.568	–	2.954	5.993	0.265	2.891	6.159
32				19.95	2.541	–	2.576	5.766	0.206	2.569	6.292
33				22.74	2.496	–	2.952	7.093	0.246	3.490	6.463

Table 26: Hourly Product Composition in Run 13A

Time (hr)	Additive	Product Wt. gms	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	MD/DM	Rate, % Si/hr
1	T	11.97	–	17.03	42.90	4.94		35.13	59.93	1.71	2.52	1.17
2		5.83	–	13.74	39.79	4.37		42.10	53.53	1.27	2.90	0.57
3		2.56	0.55	11.24	49.02	3.28		35.91	60.26	1.68	4.36	0.25
4		2.55	–	11.59	45.61	3.21		39.59	57.20	1.44	3.94	0.25
5		3.72	–	11.30	37.03	3.66		48.01	48.33	1.01	3.28	0.36
6	T	4.61	–	13.25	36.23	5.86		44.66	49.48	1.11	2.73	0.45
7		7.20	–	9.86	28.39	5.10		56.65	38.25	0.68	2.88	0.70
8		1.53	–	11.31	30.84	3.26	10.76	43.83	42.15	0.96	2.73	0.15
9		3.57	–	16.77	37.05	2.63		43.55	53.82	1.24	2.21	0.36
10		5.96	–	19.00	34.53	3.12		43.35	53.53	1.23	1.82	0.60
11		8.93	–	19.44	32.22	2.91		45.43	51.66	1.14	1.66	0.91
12	52.61% T 47.39% M	9.89	–	18.90	32.33			48.77	51.23	1.05	1.71	1.01
13	52.61% T 47.39% M	10.33	–	19.47	32.79			47.74	52.26	1.10	1.68	1.07
14	52.61% T 47.39% M	12.45	–	19.79	35.64			44.57	55.43	1.24	1.80	1.31
15	52.61% T 47.39% M	16.65	–	19.04	34.72		1.14	45.10	53.76	1.19	1.82	1.76
16	M	3.12	1.09	15.83	35.16		14.46	33.46	50.99	1.5	2.22	0.68
17		7.68	–	18.88	33.21		12.11	35.80	52.09	1.43	1.76	0.82
18		11.37	–	19.70	38.65		10.12	31.53	58.35	1.85	1.96	1.23

Time (hr)	Additive	Product Wt. gms	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	MD/DM	Rate, % Si/hr
19		12.83	—	21.07	38.57		11.89	28.47	59.64	2.10	1.83	1.41
20		16.43	—	17.22	34.45		10.54	37.79	51.67	1.34	2.00	1.81
21		18.19	—	16.73	46.13		10.28	26.86	62.86	2.34	2.76	2.06
22		17.32	—	16.65	36.91		11.49	34.95	53.56	1.53	2.22	1.98
23		32.68	0.79	11.22	29.40	0.06	20.86	37.67	40.62	1.08	2.62	3.67
24	M	10.47	—	10.70	28.99		40.68	19.63	39.69	2.02	2.71	1.19
25		11.01	—	20.26	34.77		13.62	31.35	55.03	1.76	1.72	1.36
26		15.21	—	19.75	33.62		12.77	33.86	53.37	1.58	1.70	1.90
27		17.95	—	18.52	32.17		14.21	35.10	50.69	1.44	1.74	2.27
28		18.17	—	16.25	29.43		13.29	41.03	45.68	1.11	1.81	2.33
29		17.66	—	17.22	31.58		15.32	35.88	48.80	1.36	1.83	2.32
30		18.23	—	15.36	30.02		13.80	40.82	45.38	1.11	1.95	2.44
31		18.00	—	16.42	33.30		16.06	34.22	49.72	1.45	2.03	2.48
32		17.21	—	14.97	33.52		14.93	36.58	48.49	1.33	2.24	2.42
33		20.00	—	14.76	35.47		17.45	32.32	50.23	1.55	2.40	2.88

Table 27: Gravimetric Contents of Additives and Samples in Run 138

Time (hr)	Additive	Additive Wt. g	Duration min.	Sample Wt. g	CH ₃ Cl g	DM g	MD g	M g	T g	D g
1	T	19.90	10	28.99	3.888	1.858	3.543	0.151	16.400	3.151
2	T	20.21	10	42.46	5.726	3.656	6.980	0.361	20.937	4.800
3				27.45	3.947	4.098	9.635	0.387	2.446	6.937
4				28.92	4.685	4.246	8.855	0.480	2.655	7.999
5				29.66	4.614	4.298	9.628	0.436	2.652	8.032
6				30.60	3.088	4.140	10.468	0.413	2.919	9.572
7				29.43	3.281	2.602	7.072	0.506	3.552	12.417
8				29.79	3.477	3.852	10.212	0.363	2.675	9.211
9				30.61	3.465	3.747	11.669	0.245	2.482	9.002
10				33.62	3.258	4.024	11.797	0.323	3.103	11.115

Table 28: Hourly Product Composition in Run 138

Time (hr)	Additive	Product Wt. gms	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	MD/DM	Rate, % Si/hr
1	T	8.70	21.35	40.71	1.74		36.20	62.06	1.71	1.91	0.93
2	T	15.80	23.14	44.19	2.29		30.38	67.33	2.22	1.91	1.72
3		21.06	19.46	45.76	1.84		32.94	65.22	1.98	2.35	2.31
4		23.91	17.76	37.04	2.01	9.74	33.45	54.80	1.64	2.09	2.61
5		25.05	17.16	38.44	1.74	10.59	32.07	55.67	1.53	2.24	2.80
6		27.51	15.05	38.05	1.50	10.61	34.79	53.10	0.83	2.53	3.15
7		26.15	9.95	29.45	1.94	13.58	47.48	39.40	1.53	2.96	3.03
8		26.31	14.64	38.81	1.38	10.17	35.00	53.45	1.71	2.65	3.20
9		27.15	13.80	42.99	0.90	9.14	33.16	56.79	1.42	3.12	3.42
10		30.37	13.25	38.85	1.06	10.22	36.62	52.10	2.85	2.93	3.93

Beispiel 14

Dieses Beispiel illustriert, daß die kräftige Einwirkung der Methylchlorsilane als Hilfsmittel mit Methylchlorid-Wasserstoff-Gemischen und nicht mit Methylchlorid allein realisiert wird.

Das Experiment dieses Beispiels wurde mit 250 g Silicium Si-6 und 13,5 g Katalysator C-6 ausgeführt, in einer Weise, entsprechend der in Beispiel 12 beschriebenen. Während der ersten 19 Stunden verlief die Direktsynthese mit Methylchlorid (1 Liter/min) und intermittierten Einspritzungen von (CH₃)₃SiCl (M) (1., 8., 10. Stunde) und (CH₃)₂SiCl₂ (D) (16. Stunde). Während der nächsten 26 Stunden wurden Wasserstoff (508 ml/min) und Methylchlorid (615 ml/min) verwendet zusammen mit Einspritzungen von (CH₃)₂SiCl₂ (D) (21., 26. Stunde) und CH₃SiCl₃ (T) (36., 43. Stunde). Die letzten vier Stunden wurden wieder mit Methylchlorid (1 Liter/min) allein durchgeführt. Die Mengen der eingespritzten Methylchlorsilane und die Dauer der Einspritzungen werden in Tabelle 29 gezeigt.

Die Tabellen 29–30 zeigen, daß mit Methylchlorid allein (1.–19. Stunde) die Direktsynthese von Methylchlorsilanen und Methylchlorhydrosilanen (MeSiH) sehr langsam fortschritt (Geschwindigkeiten < 0,5% pro Stunde) trotz der Zugabe von (CH₃)₃SiCl (M) und (CH₃)₂SiCl₂ (D) zum Reaktor bei Impulsgeschwindigkeiten von 1–1,5 g/min. Die Einleitung von 45 Vol.-% H₂/55 Vol.-% CH₃Cl und die Einspritzung von (CH₃)₂SiCl₂ (D) (1,44 g/min) in der 20. Stunde führte zu einer gesteigerten Bildung aller Produkte. Diese verbesserte Leistung wurde durch weitere Zugaben von (CH₃)₂SiCl₂ (D) (25. Stunde) und von CH₃SiCl₃ (33., 41. Stunde) unterstützt, solange das Gemisch aus Methylchlorid und Wasserstoff verwendet wurde (bis zur 45. Stunde). Die erneute Einleitung von Methylchlorid allein (46.–49. Stunde) bei 1,0 Liter/min bewirkte eine Rückkehr zu niedrigen Geschwindigkeiten, wie sie während der ersten 19 Stunden beobachtet wurden.

In diesem Beispiel wurde die Direktsynthese mit Methylchlorid allein ohne Zink- und Zinn-Promotoren ausgeführt, die hohe Selektivitäten für und hohe Bildungsgeschwindigkeiten von (CH₃)₂SiCl₂ (D) begünstigen. Es wurde oben in den Beispielen 1 und

2 gezeigt, daß diese Promotoren Methylchlorhydrosilane (MeSiH) nicht begünstigen. Die Erfahrung lehrt, daß bei der Direktsynthese mit Methylchlorid die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional ist zum Partialdruck des Methylchlorids (DeCooker, Ph. D Diss., loc. cit., S. 64-73; Sadowski et al., Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 443, S. 189 [1978]; Gorbunow et al., Russ. Chem. Rev., Vol. 45, S. 291 [1974]). Die Beobachtung einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigerem Methylchlorid-Partialdruck, wie in diesem Beispiel der Direktsynthese von Methylchlorhydrosilanen (MeSiH) illustriert, war in der Vergangenheit beispieillos.

Table 29: Gravimetric Contents of Additives and Samples of Example 14

Time (hr)	Additive	Additive Wt. g	Duration min.	Sample Wt. g	CH ₃ Cl g	TC g	DM g	MD g	M g	T g	D g
CH ₃ Cl	1 M	15.50	15.0	21.17	3.116	0.239	0.140	1.996	13.123	0.734	1.823
	2			6.01	0.902	—	0.101	0.193	1.749	0.471	2.594
	3			5.01	0.719	—	0.109	0.206	0.268	0.605	3.103
	4			3.61	0.525	—	0.093	0.180	0.198	0.574	2.040
	5			2.48	0.339	—	0.092	0.238	0.112	0.425	1.274
	6			1.68	0.077	—	0.053	0.222	0.050	0.380	0.898
	7			0.30	0.024	—	0.008	0.038	0.008	0.074	0.148
	8 M	8.79	7.5	12.71	2.216	—	0.160	0.445	8.746	0.365	0.778
	9			1.16	0.173	—	0.039	0.169	0.043	0.224	0.512
	10 M	8.69	6.0	9.55	0.684	—	0.091	0.286	7.670	0.310	0.509
	11			1.15	0.154	—	0.034	0.254	0.066	0.212	0.430
	12			3.73	0.169	—	0.176	0.419	0.254	0.649	2.063
	13			0.87	0.063	—	0.028	0.064	0.029	0.166	0.519
	14			1.62	0.092	—	0.039	0.110	0.050	0.346	0.983
	15 D	19.14	14	19.68	3.214	—	0.077	0.303	0.256	0.496	15.334
	16			4.49	0.226	—	0.151	0.184	0.214	0.885	2.830
	17			3.16	0.118	—	0.130	0.142	0.150	0.795	1.825
	18			2.24	0.212	—	0.098	0.128	0.080	0.618	1.104
	19			2.07	0.339	—	0.081	0.110	0.063	0.418	1.059
CH ₃ Cl + H ₂	20 D	17.31	12	23.09	2.879	—	1.510	3.960	0.118	0.605	14.018
	21			7.13	0.478	—	1.386	3.183	0.109	0.533	1.441
	22			8.63	0.922	—	1.639	3.345	0.180	0.617	2.030
	23			8.30	0.996	—	1.550	2.933	0.180	0.611	2.030
	24			13.85	0.079	0.073	1.593	3.272	0.368	4.295	4.170
	25 D	7.42	5	24.03	—	0.125	2.787	5.746	0.651	7.305	7.416

Table 29: Gravimetric Contents of Additives and Samples of Example 14 (Continued)

Time	(hr)	Additive	Additive Wt. g	Duration min.	Sample Wt. g	CH ₃ Cl g	TC g	DM g	MD g	M g	T g	D g
	26				1.25	0.118	—	0.219	0.299	0.026	0.170	0.419
	27				2.77	0.067	—	0.401	1.213	0.054	0.275	0.760
	28				2.38	0.120	—	0.379	1.101	0.041	0.195	0.544
	29				6.15	0.734	—	1.080	2.181	0.123	0.475	1.577
	30				6.97	0.671	—	1.220	2.897	0.123	0.528	1.531
	31				7.86	1.011	—	1.382	2.613	0.163	0.652	2.039
	32				8.73	0.544	—	1.495	2.842	0.203	0.877	2.769
	33	T	22.02	11.5	15.17	1.846	—	0.772	1.748	0.065	9.469	1.270
	34				10.98	1.519	—	1.780	2.947	0.209	1.207	3.318
	35				14.86	1.791	—	2.447	3.965	0.291	1.675	4.691
	36				16.88	2.184	—	2.723	4.453	0.333	1.826	5.361
	37				17.32	2.094	—	2.782	4.652	0.348	2.002	5.442
	38				16.99	2.046	—	2.718	4.730	0.340	1.877	5.279
	39				16.63	2.017	—	2.646	4.713	0.328	1.829	5.097
	40				15.44	0.954	—	2.511	4.799	0.324	1.814	5.038
	41	T	19.50	10	19.31	2.352	—	1.041	3.283	0.058	10.736	1.840
	42				12.49	1.478	—	1.835	3.827	0.142	1.622	3.586
	43				18.20	2.226	—	2.641	5.143	0.228	2.339	5.623
	44				19.28	2.574	—	2.855	5.558	0.237	2.437	5.618
	45				19.66	2.178	—	2.847	5.709	0.236	2.676	6.014
CH ₃ Cl	46				6.37	0.946	—	0.490	0.997	0.129	0.987	2.821
	47				1.27	0.139	—	0.046	0.095	0.030	0.241	0.719
	48				0.29	Samples Not Analyzed						
	49				0.28	Samples Not Analyzed						

Table 30: Hourly Product Composition in Example 14

	Time	(hr)	Additive	Product Wt. gms	TC Wt. %	DM Wt. %	MD Wt. %	M Wt. %	T Wt. %	D Wt. %	MeSiH Wt. %	MeSiH/D	MD/DM	Rate % Si/hr	
CH ₃ Cl	1	M	4.93	4.85	2.84	40.47			14.88	36.96	43.31	1.17	14.25	0.45	
	2		3.36	—	3.01	5.75			14.02	77.22	8.76	0.11	1.91	0.29	
	3		4.02	—	2.71	5.12			15.04	77.13	7.83	0.10	1.89	0.35	
	4		2.89	—	3.22	6.24			19.88	70.66	9.46	0.13	1.94	0.25	
	5		2.03	—	4.53	11.73			20.95	62.79	16.26	0.26	2.59	0.18	
	6		1.55	—	3.42	14.32			24.52	57.74	17.74	0.31	4.19	0.14	
	7		0.27	—	2.99	14.18			27.61	55.22	17.17	0.31	4.74	0.02	
	8	M	1.75	—	9.15	25.46			20.88	44.51	34.61	0.78	2.78	0.16	
	9		0.94	—	4.13	17.90			23.73	54.24	22.03	0.41	4.33	0.08	
	10	M	1.20	—	7.61	23.91			25.92	42.56	31.52	0.74	3.14	0.11	
	11		0.93	—	3.66	27.31			22.80	46.23	30.97	0.67	7.46	0.08	
	12		3.31	—	5.32	12.67			19.63	62.38	17.99	0.29	2.38	0.30	
	13		0.78	—	3.58	8.25			21.40	66.77	11.83	0.18	2.30	0.07	
	14		1.48	—	2.64	7.44			23.41	66.51	10.08	0.15	2.82	0.13	
	15	D	1.13	—	6.80	26.77	22.62	43.81			33.57		3.94	0.11	
	16		1.43	—	10.53	12.83	14.92	61.72			23.36		1.22	0.13	
	17		2.07	—	6.29	6.87	7.26	38.48	41.10	13.16	0.32	1.09	0.18		
	18		2.03	—	4.83	6.31	3.94	30.47	54.45	11.14	0.21	1.31	0.18		
	19		1.73	—	4.68	6.36	3.64	24.15	61.17	11.04	0.18	1.36	0.16		
CH ₃ Cl + H ₂	20	D	6.19	—	24.38	63.94	1.91	9.77			88.32		2.62	0.15	
	21		5.21	—	26.60	61.08	2.09	10.23			87.68		2.30	0.55	
	22		5.86	—	27.98	57.11	3.07	10.53	1.31	85.09	64.95	2.04	0.62		
	23		7.30	—	21.2	40.16	2.46	8.37	27.79	61.38	2.21	1.89	0.15		
	24		13.77	0.53	11.57	23.76	2.67	31.19	30.28	35.33	1.17	2.05	1.31		
	25	D	16.61	0.75	16.78	34.58	3.92	43.97		51.36		2.06	1.63		
	26		1.13	—	19.34	26.36	2.26	15.00	37.04	45.70	1.23	1.36	0.12		
	27		2.70	—	14.84	44.88	2.00	10.17	28.11	59.72	2.13	3.02	0.28		
	28		2.26	—	16.77	48.72	1.81	8.63	24.07	65.49	2.72	2.91	0.24		
	29		5.42	—	19.94	40.27	2.27	8.77	28.75	60.21	2.09	2.02	0.58		
	30		6.30	—	19.37	45.99	1.95	8.38	24.31	65.36	2.04	2.37	0.68		
	31		6.85	—	20.18	38.15	2.38	9.52	29.77	58.33	1.36	1.89	0.74		
	32		8.19	—	18.26	34.72	2.48	10.71	33.83	52.98	1.57	1.30	0.88		
	33	T	3.86	—	20.03	45.34	1.69		32.94	65.37	1.99	2.26	0.43		
	34		8.25	—	21.57	35.70	2.53		40.20	57.27	1.43	1.66	0.92		
	35		11.39	—	21.48	34.80	2.55		41.17	56.28	1.37	1.62	1.28		
	36		12.87	—	21.16	34.60	2.59		41.65	55.78	1.34	1.64	1.46		
	37		13.22	—	21.04	35.18	2.63		41.15	56.22	1.37	1.67	1.53		
	38		13.07	—	20.80	36.20	2.60		40.40	57.00	1.41	1.74	1.53		
	39		12.78	—	20.70	36.87	2.54		39.87	57.57	1.44	1.78	1.52		
	40		12.67	—	19.82	37.87	2.56		39.75	57.69	1.45	1.91	1.53		
	41	T	6.22	—	16.73	52.77	0.93		29.57	69.50	2.35	3.15	0.77		
	42		9.39	—	19.54	40.76	1.51		38.19	60.30	1.58	2.09	1.16		
	43		13.64	—	19.37	37.72	1.67		41.24	57.09	1.38	1.95	1.70		
	44		14.27	—	20.01	38.95	1.66		39.38	58.96	1.50	1.95	1.82		
	45		15.12	—	18.83	37.77	1.56	2.06	39.78	58.60	1.42	2.01	1.94		
	46		5.42	—	9.03	18.38	2.38	18.20	52.01	27.41	0.53	2.04	0.66		
	47		1.13	—	4.04	8.40	2.67	21.32	63.57	12.44	0.02	2.08	0.13		
	48	Samples Not Analyzed													
49	Samples Not Analyzed														0.03