

Investigación

## Estudio del efecto de distintos promotores en la reacción directa entre silicio y cloruro de metilo

Jorge Cervantes Jáuregui,\*<sup>1</sup> Arturo Zizumbo López,<sup>2</sup> Alberto Florentino Aguilera Alvarado,<sup>1</sup> José Emigdio Frausto Romero,<sup>1</sup> Bonfilio Acosta Solís<sup>1</sup> y Francisco Javier Luna García<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad de Guanajuato. Colonia Noria Alta s/n. Guanajuato, Guanajuato, 36050. México. Tel. 01-473-73-20006, ext. 8113, E-mail: jauregi@quijote.ugto.mx

<sup>2</sup> Centro de Graduados, Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Industrial s/n. Tijuana, Baja California, 22500, México.

Recibido el 25 de junio del 2003; aceptado 16 de diciembre del 2003

*Trabajo dedicado a la memoria del Dr. Jacobo Gómez Lara, respetado Maestro y entrañable amigo*

**Resumen.** El dimetildiclorosilano (Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, DD), monómero principal en la producción industrial de polisiloxanos, se obtiene a partir de la reacción directa gas-sólido entre silicio y cloruro de metilo, utilizando cobre como catalizador así como diversos promotores. La reacción es conocida como el proceso directo desde su descubrimiento hace poco más de cincuenta años. En este trabajo, se discuten las condiciones más adecuadas para activar el silicio y con ello poder estudiar el efecto de distintos promotores. De estos estudios destaca la importancia del efecto sinérgico de los promotores zinc y estaño como el aspecto clave en la selectividad de la reacción hacia mayores porcentajes de DD. También se discuten condiciones de la reacción mediante las cuales se incrementó sustancialmente el rendimiento sin detrimento de la selectividad. Así mismo, se estudió el efecto que tiene la temperatura sobre la selectividad de la reacción.

**Palabras clave:** dimetildiclorosilano, activación de silicio, polisiloxanos, reacción directa, promotores

**Abstract.** Dimethyldichlorosilane (Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, DD), the main monomer in the industrial production of polysiloxanes is obtained by a gas-solid reaction between silicon and methyl chloride using copper as a catalyst as well as various promoters. This reaction has been named as the direct process since its discovery about fifty years ago.

We discuss results related to the important role of silicon activation on the direct reaction performance and the effect of several reaction promoters. A synergic effect is observed when zinc and tin are used and they have a strong influence in the reaction selectivity to DD. Reaction conditions to improve the reaction yield without effecting the selectivity are also discussed. The effect of temperature on the reaction selectivity is other important aspect considered in this study.

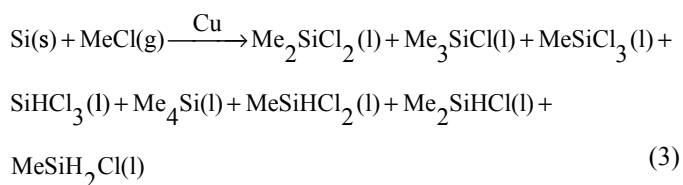
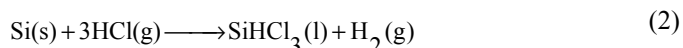
**Key words:** Dimethyldichlorosilane, silicon activation, polysiloxanes, direct reaction, promoters

### Introducción

La reacción entre silicio y cloruro de metilo, en presencia de un catalizador de cobre para obtener principalmente dimetildiclorosilano (DD) como materia prima básica en la industria de los polisiloxanos, fue descubierta de manera independiente por Rochow en los Estados Unidos y por Muller en Alemania [1,2] durante la década de los años cuarenta del siglo anterior, aunque los resultados de su trabajo independiente fueron publicados con algunos años de diferencia.

Dicho proceso es conocido como el "proceso directo" y a la fecha continua siendo usado a gran escala por los principales productores de polisiloxanos en el mundo. Cabe hacer mención que la importancia comercial del proceso directo es tal, que se refleja en un mercado anual cercano a los diez billones de dólares debido al gran impacto en la vida moderna de los polisiloxanos comerciales. Este es pues uno de los casos más exitosos de una reacción catalítica heterogénea gas-sólido.

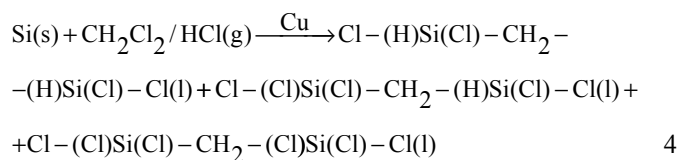
Las reacciones industriales básicas en la química del silicio se indican a continuación:



La reacción 3, que es el motivo de este trabajo, presenta diversas posibilidades en función del gran número de productos que se pueden obtener. Si bien se busca que el producto mayoritario sea el DD, la reacción puede desplazarse hacia la obtención de otros compuestos de gran utilidad, como lo son aquellos en los que está presente el enlace silicio-hidrógeno, tal y como lo han demostrado Kanner y Lewis [3].

Otros autores han reinvestigado la reacción con el propósito de sintetizar otro tipo de compuestos potencialmente útiles

como materias primas en la preparación de nuevos polímeros funcionalizados de silicio. Con tal propósito, Il Nam Jung [4] mostró el efecto de usar cloruro de metileno en fase gaseosa mezclado con cloruro de hidrógeno:



Actualmente, la industria de los polisiloxanos demanda la producción comercial de un silicio cuya calidad asegure altos rendimientos en dimetildiclorosilano. Esto es debido a que la reacción directa es bastante compleja y por esta razón los consumidores de silicio solicitan un control sobre el contenido de sus impurezas, ya que estas juegan un papel fundamental en la reacción [5]. La alta dispersión de impurezas afecta en gran medida la selectividad de la reacción hacia DD.

Si bien existe una gran cantidad de información publicada y patentada relacionada con esta reacción, muchos de sus aspectos fundamentales continúan estudiándose y las experiencias industriales así como muchos de sus fundamentos científicos empezaron a ser compartidas hasta inicios de la década de los noventas. Diversos enfoques sobre la reacción directa desde el punto de vista científico e industrial fueron recopilados por primera vez en un texto editado por Lewis y Rethwisch [6]. De estas experiencias y análisis de la reacción directa, se conoce que la etapa clave de la reacción es la inicial e involucra la activación del silicio, proceso que se define como la incorporación al silicio del catalizador de cobre, de diversos promotores tales como zinc y estaño entre otros, al igual que de activadores, usados estos últimos en cantidades ínfimas que de acuerdo a distintas experiencias, no se puede hablar de un porcentaje específico, mas sin embargo tienen influencia en la reacción. La activación puede realizarse *in situ* en el mismo reactor, o bien efectuarse en una unidad diferente de la que luego habrá que transportar el silicio al reactor bajo atmósfera de nitrógeno. En ambos casos, el silicio se mezcla con el catalizador de cobre y con los diversos promotores, entre los que destacan estaño y zinc, a una temperatura de 300 °C y bajo flujo del gas inerte. A la combinación entre el silicio, el catalizador de cobre y los promotores, se le denomina masa de contacto. La preparación eficiente de esta masa de contacto, se puede realizar mezclando íntimamente el silicio en polvo con el catalizador de cobre y con los promotores, para posteriormente calentarla bajo flujo del gas inerte a la temperatura indicada. Uno de los catalizadores utilizados es el cloruro cuproso, el cual durante la activación, se reduce a cobre metálico con desprendimiento de tetracloruro de silicio gaseoso. El cobre que se produce, se encuentra en un estado muy activo y forma una película muy delgada sobre la superficie del silicio conjuntamente con la formación de una alea-

ción, la que se considera que es la forma catalíticamente activa del cobre. Se ha argumentado que casi todo el cobre formado se transforma en un compuesto intermetálico, conocido como la fase h [7]. Finalmente, la masa de contacto se hace reaccionar con cloruro de metilo el cuál paulatinamente sustituye a la corriente de gas inerte. La temperatura de la reacción normalmente se mantiene en 300 °C. En los laboratorios y en la industria el tipo de reactores usados han sido reactores de lecho fijo o fluidizado. Los estudios sobre el efecto de los promotores en la cinética de la reacción, es un tema que se mantiene en el interés de distintos grupos que investigan el tema [8].

El trabajo que aquí se describe, tiene como antecedentes los estudios iniciados en nuestro grupo en 1986, en los que se obtuvieron los primeros resultados en pequeños reactores de laboratorio, utilizando como materia prima ferrosilicio, que es una aleación comercial de fabricación nacional. Dada la gran cantidad de impurezas que contiene esta aleación, la distribución de productos fue muy alta y la selectividad hacia dimetildiclorosilano muy baja [9]. Posteriormente se realizó otro trabajo en el que el punto central fue el estudio de la reactividad de la masa silicio con cobre o con cloruro cuproso, empleando para ello reactores con cuerpo de cuarzo y como materia prima silicio metalúrgico o aleaciones cobre/silicio. En estos estudios se hizo énfasis, en la preparación de la masa de contacto, y en el estudio por técnicas de microscopía electrónica de barrido, con el fin de realizar observaciones en la superficie del silicio, antes y después del ataque con cloruro de metilo [10].

Uno de los principales problemas en los trabajos anteriores, fue el bajo rendimiento atribuido a una activación del silicio poco eficiente como resultado de la preparación inadecuada de la masa de contacto.

Los objetivos que se establecieron en la presente investigación fueron los siguientes:

La implementación de un método práctico para lograr la activación eficiente del silicio.

Mediante la adición de distintos promotores, investigar la posible relación entre el efecto de su adición, con la selectividad de la reacción.

Establecer las condiciones de reacción adecuadas con el fin de lograr un control sobre la reacción en términos de reproducibilidad, selectividad hacia DD e incremento sustancial del rendimiento.

Estudiar el efecto de la temperatura en la selectividad de la reacción.

## Resultados y discusión

En las condiciones generales de operación usadas en el sistema (Fig. 1) se estableció fijar la cantidad de silicio, el tamaño de partícula, el tiempo de reacción y la temperatura de activación. El flujo de cloruro de metilo se varió entre 45 y 50 mL/min, la temperatura de la reacción entre 280 y 300 °C y la cantidad de cloruro cuproso y los promotores de acuerdo a la información reportada en la Tabla 1.

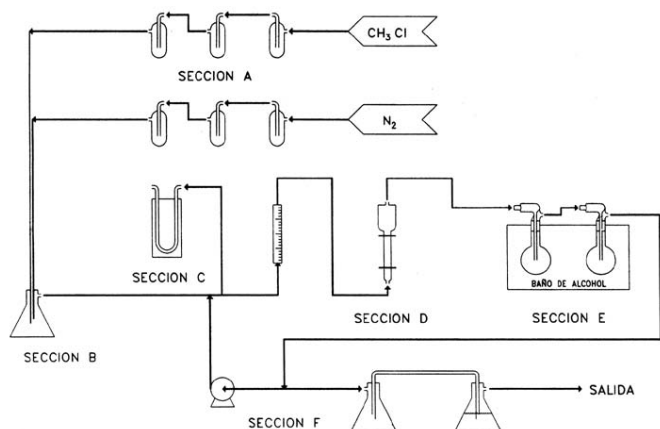


Fig. 1. Sistema de reacción.

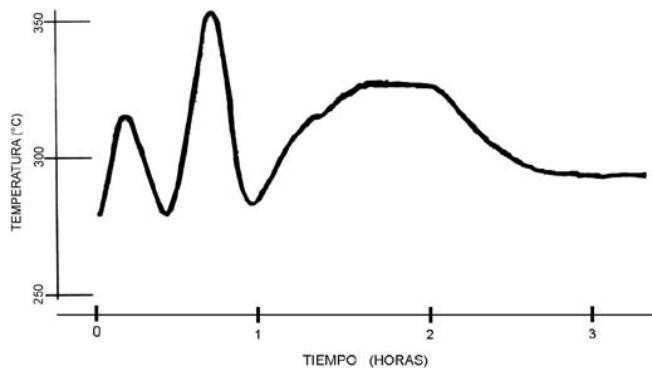


Fig. 2. Activación de la carga de silicio dentro del reactor de acero

**Activación del silicio**

La preparación de la masa de contacto y como consecuencia el proceso de activación del silicio se realizó tanto en el interior del reactor, como en un sistema separado tal y como se describe en la parte experimental. En los dos casos, la activación fue corroborada al detectarse incrementos en la temperatura de la masa de contacto durante el paso de nitrógeno gas a 300 °C. Los incrementos observados se ilustran en la figura 2, y fueron obtenidos introduciendo un termopar en el seno del lecho conteniendo la masa de contacto. Se utilizó un registrador-controlador de temperatura y como indica el registro, se producen fuertes variaciones en la temperatura como resultado del inicio de la formación de sitios activos en el silicio [11]. Estos incrementos son el resultado de la reducción del cloruro cuproso a cobre metálico, cuya reacción genera además tetracloruro de silicio gaseoso. Como lo indican reportes de la literatura, el cobre reducido está en un estado muy activo y forma una película muy fina sobre el silicio generando la formación

de una aleación, que es la forma catalíticamente activa del cobre y en que casi todo se transforma a un compuesto intermetálico Cu<sub>3</sub>Si, conocida como la fase [12]. La observación descrita, si bien es simple desde el punto de vista de la complejidad que representa el estudio de la activación del silicio, fue de gran apoyo en el éxito de las pruebas experimentales subsiguientes. El seguimiento físico de la activación del silicio fue un método práctico mediante el cual se pudo corroborar si la preparación de la masa de contacto había sido adecuada, ya que esta es la etapa clave que permite estudiar de manera confiable el efecto de los promotores.

**Efecto de los promotores**

Superado en buena medida el problema de la activación del silicio, se procedió a efectuar pruebas en las que se variaron cantidades y tipos de promotores. Entre los promotores utilizados se incluye al óxido de zinc, óxido de estaño, aluminio, zinc, cobre y estaño metálicos, así como trióxido de arsénico.

En la tabla 1 se presentan resultados ilustrativos de diez pruebas, cuyos resultados, tal y como se indicó en el desarrollo experimental, fueron realizadas en un reactor de 2.5 cm de

Tabla 1. Síntesis de mezclas de metilclorosilanos con diversos promotores.

Prueba	Si	Catalizador	Promotores (g)	Volumen de mezcla (mL)	MTCS %	DD %	TMCS %
1	37	CuCl (8)	Cu(1)ZnOZn*	10	75	15	10
2	33	CuCl (15)	ZnO(2.5)ZnSn*	40	30	60	10
3	33	CuCl (15)	ZnO(2.5)CuZnSn*	60	15	80	5
4	33	CuCl (15)	ZnO(2.5)SnO <sub>2</sub> CuZnSn*	35	40	55	5
5	33	CuCl (15)	ZnO(2.5)CuZnSn*	22	25	70	5
6	40	CuCl (7.5)	ZnO(2.5)CuZnSn*	17	30	65	5
7	33	CuCl (15)	ZnO(2.5)Al(0.25)ZnSn*	64	10	85	5
8	33	CuCl (15)	ZnO(2.5)Al(0.25)ZnSnAs*	65	11	83	6
9	40	CuCl (8)	ZnO(2.5)Al(0.25)ZnSnAs*	55	35	55	10
10	40	Cu (5)	ZnO(2.5)Al(0.25)ZnSnAs*	10	67	30	3

\*Las cantidades adicionadas de los promotores ZnSn, CuZnSn, ZnSnAs, fueron de aproximadamente 0.005 g.

diámetro interno. En la tabla se indica el volúmen de mezcla de metilclorosilanos obtenidos, y el análisis en porcentaje en peso obtenido para metiltriclorosilano ( $\text{MeSiCl}_3$ , MTS), dimetildiclorosilano ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , DD) y trimetilclorosilano ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , TMCS) determinado por cromatografía de gases. Se indican también, las cantidades usadas de silicio, catalizador y promotores. De acuerdo al análisis efectuado por RMN de  $^1\text{H}$ , los desplazamientos químicos de los productos se asignan de la siguiente manera: la señal a  $\delta 0.15$  ppm corresponde a TMCS, la de  $\delta 0.50$  a DD y la de  $\delta 0.75$  ppm a MTS. En las mejores condiciones de reacción, evidentemente la señal de DD es la más intensa.

La literatura informa que la presencia de zinc puede incrementar la selectividad hacia DD así como la velocidad de la reacción. También se ha discutido el efecto sinérgico zinc/estaño como un factor que influye de manera muy importante en la selectividad [12].

Precisamente de los resultados de la tabla 1, puede deducirse la importancia de la presencia de zinc y estaño en la selectividad, el rendimiento y la reproducibilidad de la reacción.

De las distintas pruebas realizadas, se discuten los resultados. La prueba 1, se realizó sin utilizar estaño y se observa que el rendimiento es el más bajo obtenido, al igual que la selectividad hacia DD. A partir de la reacción 2, se usó óxido de estaño y se incrementó la cantidad de cloruro cuproso. De inmediato se detectó un efecto positivo sobre el rendimiento y la selectividad hacia DD.

La utilización combinada de zinc, estaño y cobre como activadores, (se estimó una cantidad aproximada de 0.005 g y que fue usada en las pruebas 3 y 5), ayudó a mejorar notablemente la selectividad hacia DD lográndose elevar los rendimientos a porcentajes del 75 y 80%, sin embargo, el rendimiento en uno y otro caso fue bastante diferente por problemas en la operación no atribuibles a la preparación de la masa de contacto y por tanto a la activación del silicio. El uso de cantidades importantes de óxido de estaño combinado con la misma proporción de óxido de zinc (prueba 4), fue de un rendimiento medio afectando la selectividad hacia DD. La prueba 6 fue útil para volver a verificar el efecto de los promotores  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$  y  $\text{Cu}$  mezclado con cantidades menores de cloruro cuproso. Si bien mejoró la selectividad, el rendimiento fue bastante bajo. En las reacciones 7 se incorporó aluminio metálico. El resultado fue similar al obtenido en la prueba 3 tanto en selectividad como en rendimiento. En la prueba 8, se adicionó arsénico a la mezcla zinc, estaño y aluminio, obteniéndose un resultado que reproduce los de las pruebas 3 y 7. En esta prueba se observó que la temperatura mostró la tendencia a incrementarse con frecuencia y fue necesario realizar varios ajustes durante el desarrollo de la prueba. El aluminio adicionado en las reacciones 7 y 8 contribuyó a incrementar cualitativamente la velocidad de la reacción, sin afectar el rendimiento y la selectividad. No se cuenta con información cuantitativa al respecto pero el resultado concuerda con otros reportados previamente en los que se indica que el aluminio es un promotor muy importante de la reacción [13]. En la prueba 9, los mismos promotores se mezclaron con cantidades menores de

cloruro cuproso (se disminuyó casi a la mitad), y en este caso si bien el rendimiento no se vio muy afectado con respecto a las dos pruebas anteriores, la selectividad hacia DD disminuyó. En este caso, al igual que en el caso anterior, hubo dificultades para controlar la temperatura abajo de los 300 °C.

En la prueba 10, no se utilizó cloruro cuproso como catalizador, sino cobre metálico y los mismos promotores que en los casos anteriores. Tanto el rendimiento como la selectividad hacia DD se vieron severamente afectados.

Los resultados obtenidos en cuanto a la selectividad hacia DD superiores a 80%, son bastante significativos en relación con reportes de la literatura en los que se ha informado de la obtención de DD. Un porcentaje como el obtenido, se encuentra entre valores promedio típicos de la reacción. La consecuencia de poder reproducir la reacción directa es digna de mencionarse, ya que en ello queda implicado el hecho de haber dominado las etapas preparativas tales como la activación del silicio, el uso adecuado del catalizador y los promotores, y en general haber operado correctamente el sistema. Se hace hincapié en lo anterior, dado que uno de los grandes retos de esta reacción, desde el punto de vista de su desarrollo en el laboratorio y desde luego en la industria, es su reproducibilidad.

Con base en los datos experimentales, se puede confirmar que la utilización conjunta de zinc y estaño como promotores, tiene efectos positivos en la reacción, aunque como ya se mencionó antes, parece ser necesario utilizar aluminio para mejorar la velocidad de la reacción. zinc y estaño, actúan como agentes de transferencia de metilos [13], y los autores señalan que el fuerte sinérgico zinc-estaño también propicia la disminución en el punto de fusión y en la tensión superficial de la mezcla de metales en la superficie de la masa de contacto. Estos mismos autores sostienen que se origina un incremento en la dispersión del catalizador y promotores sobre la superficie del silicio, así como de la velocidad de difusión del catalizador y promotores sobre la misma superficie. Afirman también que tal dispersión incrementa la movilidad de los metales en la aleación superficial formada. Si la dispersión se incrementa, el número de sitios activos sobre la superficie del silicio también aumenta. La baja tensión superficial resulta en un alto grado de humedecimiento y propagación de los metales en la superficie del silicio. Asimismo, su disminución puede ser también la causa de que los metales en la fase líquida puedan penetrar en pequeñas cavidades en el silicio.

Las figuras 3 y 4 ilustran micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de muestras de silicio antes y después de la reacción con cloruro de metilo. En la figura 4 se muestra claramente la alteración de la superficie como resultado de la reacción.

Otro propósito del trabajo, fue estudiar el efecto de la temperatura en la selectividad de la reacción. Una herramienta importante en esta etapa del trabajo, fue el seguimiento que se realizó de la reacción directa en función del registro de la temperatura y del análisis cromatográfico realizado en muestras tomadas durante el transcurso de la reacción, y con ello tener una mejor idea del efecto de la temperatura sobre la selectividad.

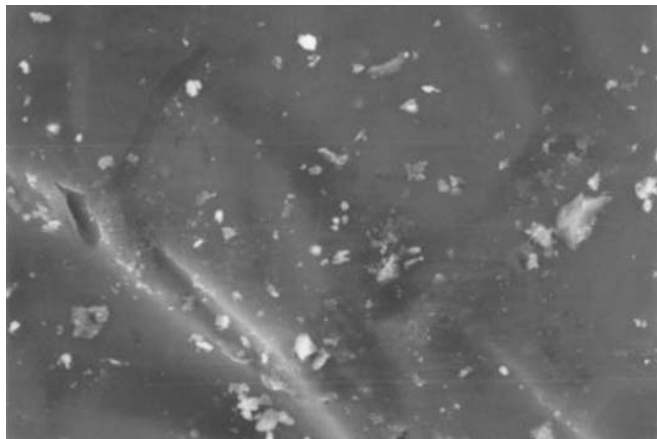


Fig. 3. Micrografía de una muestra de silicio antes de la reacción

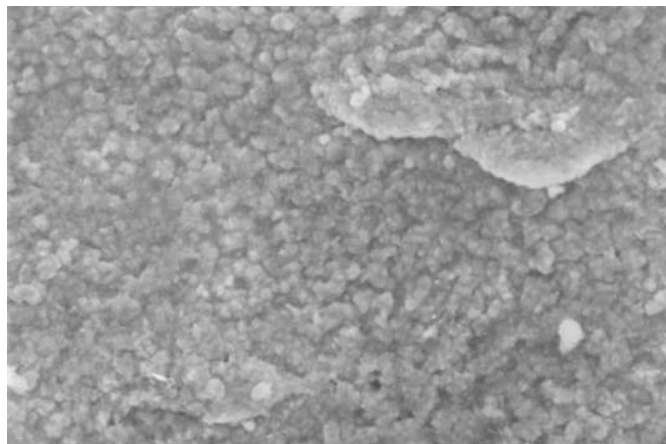


Fig. 4. Micrografía de una muestra de silicio después de la reacción.

En las figuras 5 a 8, se presentan gráficas ilustrativas que corresponden a seguimientos de la reacción en diferentes tiempos. En la figura 5, se muestra como se puede obtener una selectividad hacia DD cuando la temperatura se mantiene por debajo de los 300°C, tal y como puede verse en la figura 6. Sin embargo, se observó un incremento importante de la temperatura después de dos horas de operación. El porcentaje de DD es superior a 60%.

En la figura 7, se observa que cerca de las cuatro horas de reacción, la selectividad hacia DD cae drásticamente. La respuesta a este cambio tan marcado se encuentra en la figura 8, en la que se puede ver que la temperatura promedio fue superior a los 300 °C, lo que indica que al incrementar la temperatura se favorece la obtención del metiltriclorosilano (MTCS), siendo este uno de los problemas principales al que se enfrentan los operadores de esta reacción ya que el objetivo mantener una relación DD/MTCS lo más alta posible buscando para ello mejoras continuas en la operación del reactor con el fin de disminuir la formación de MTCS.

En el texto editado por Lewis y Rethwisch sobre reacciones directas catalizadas del silicio [6], se indica que uno de los aspectos que han sido mantenidos como información muy reservada a nivel de la industria de los polisiloxanos, es la

relación altura/diámetro del reactor de producción de metilclorosilanos. Diversos resultados denotan precisamente la importancia de profundizar sobre aspectos finos del diseño del reactor con el fin de lograr un conocimiento y dominio completo de la reacción tanto en el laboratorio como en la escala industrial. Es por ello que de las reacciones denominadas directas entre las que se identifican la reacción entre silicio y cloro, silicio y cloruro de hidrógeno y la que es motivo de este estudio, silicio y cloruro de metilo (todas ellas reacciones gas-sólido), se considera a esta última como la más compleja y la que ha representado mayores problemas cuando se intenta su escalamiento.

### Parte experimental

El silicio empleado fue adquirido de la Compañía “Metales Aguila” (98.5% en peso) y fue molido a -300 mallas cuidando de no contaminarlo durante la molienda y clasificación. Los reactivos utilizados tales como óxido de zinc, óxido de estaño, zinc, estaño, cobre, cloruro cuproso y trióxido de arsénico

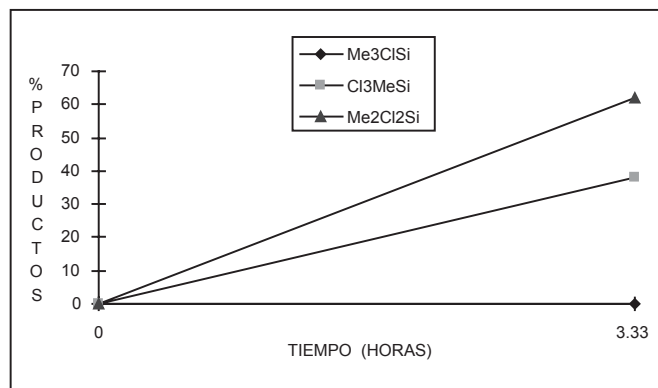


Fig. 5. Distribución de productos

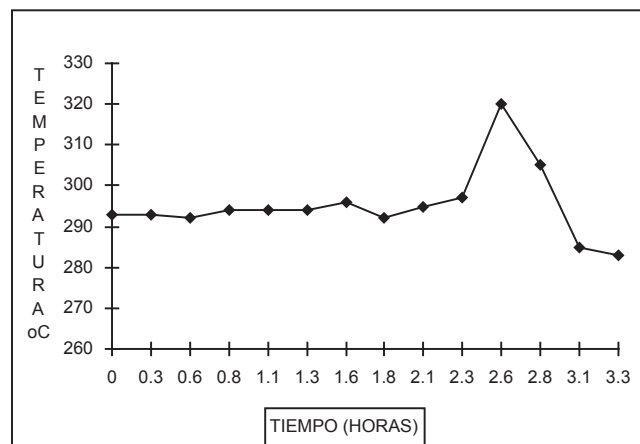


Fig. 6. Variación de la temperatura contra tiempo de reacción.

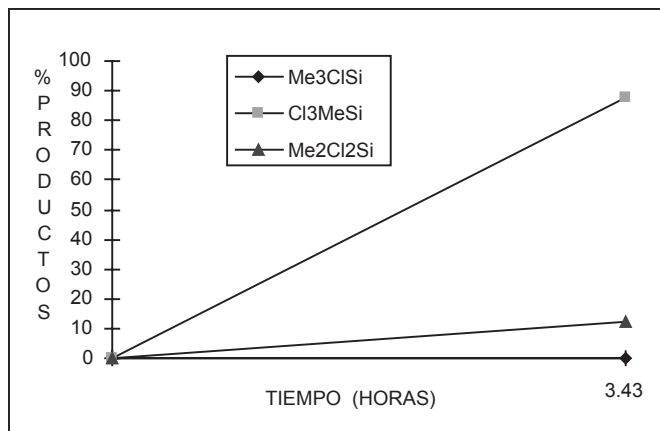


Fig. 7. Distribución de productos.

adquiridos de Backer. El cloruro de metilo usado (99.5% en pureza) fue adquirido de Air Products and Chemicals, Inc. y el nitrógeno gaseoso de INFRA. Todas las reacciones cuyos resultados se reportan en la tabla 1, fueron efectuadas en un reactor de acero inoxidable de 2.5 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud, provisto de un cabezal para retorno de finos unido con una brida al tubo de acero inoxidable.

**El sistema de reacción.** El sistema de reacción se muestra en la figura 1 y cuenta con las siguientes secciones:

- Sección A: Suministro y secado de gases
- Sección B: Mezclado de gases
- Sección C: Medición de flujo y presión
- Sección D: Reactor
- Sección E: Condensación de productos
- Sección F: Recirculación de gases al reactor y neutralización

El reactor consta de tres zonas: distribución y filtración, reacción, carga y retorno de finos.

La experimentación realizada, permitió el establecimiento de condiciones generales de operación que a continuación se describen.

**El proceso de activación.** La masa de contacto se preparó mezclando silicio metalúrgico (98.5% en peso) en polvo (-300 mallas) con cloruro cuproso y los promotores, todo ello en un recipiente cerrado y bajo atmósfera de nitrógeno. Se efectuó la mezcla agitando manual y mecánicamente el recipiente. La masa de contacto fue transferida al reactor bajo flujo de nitrógeno gas. La activación se realizó a 300 °C durante 1 h y manteniendo un flujo constante de nitrógeno gas suficiente para fluidizar la masa. Posteriormente, se inició el paso de cloruro de metilo, buscando mantener la temperatura de reacción entre 280 y 300 °C.

A continuación se describe una reacción típica:

La masa de contacto se preparó mezclando íntimamente 32.5 g de silicio en polvo con 15 g de cloruro cuproso, 2.5 g

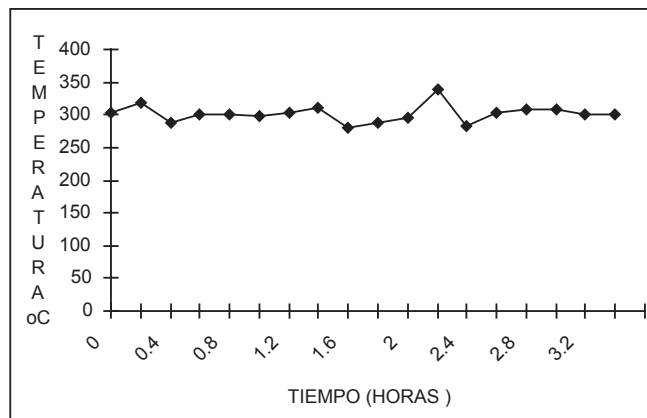


Fig. 8. Variación de la temperatura contra el tiempo de reacción.

de óxido de zinc y muy pequeñas cantidades de estaño, zinc y cobre metálicos (0.005 g en total). Dicha masa se transfirió al reactor manteniendo un flujo permanente de nitrógeno gaseoso. La masa fue calentada a 300 °C dentro del reactor durante 1 h bajo corriente de nitrógeno gas. Con el fin de tener evidencias de la activación del silicio, se introdujo un termopar al seno de la masa con el fin de registrar variaciones en la temperatura de la masa. Pasado este tiempo, se suspendió el flujo de nitrógeno gaseoso y se inició el paso de cloruro de metilo (45-50 mL/min), manteniendo la temperatura del reactor entre 280 y 300 °C. Cualquier cambio en la temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción fue registrado y de inmediato se procedió al ajuste correspondiente. Al transcurrir la reacción, se fue observando la condensación paulatina de la mezcla de productos, junto con cloruro de metilo que condensó en un matraz enfriado con una mezcla de metanol y hielo seco. El cloruro de metilo condensado se eliminó en la medida en que el matraz alcanzó la temperatura ambiente. Se midió el volumen de metilclorosilanos obtenido y se procedió a caracterizar la mezcla. El tiempo total de la reacción incluyendo la etapa de activación del silicio fue de 14 h.

Con el propósito de estudiar el efecto de la temperatura en la distribución de los productos, se implementó un sistema de muestreo antes del condensador. Las muestras fueron obtenidas periódicamente y analizadas de inmediato utilizando un cromatógrafo de gases.

**Identificación de productos.** La identificación de los productos se realizó por RMN de <sup>1</sup>H en un espectrómetro Varian Gemini de 200 MHz y en un cromatógrafo de gases Intermast IGC 112M con detector de conductividad térmica equipado con un registrador-integrador Perkin-Elmer LS100. La columna utilizada fue una OV-210 en cromosorb PHP 80/100, con temperaturas del inyector de 120 °C, horno 95 °C y detector 160 °C. El gas acarreador fue helio con un gasto de 30 mL/min. Con el fin de estudiar las modificaciones en la superficie del silicio como resultado de la reacción entre la masa de contacto con el cloruro de metilo, se recurrió al estudio por microscopía electrónica de barrido de algunas muestras de silicio antes

y después de la reacción. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-35C. El registro de la temperatura en el reactor durante la activación y posteriormente en la reacción, se efectuó con un registrador modular de temperatura Cole-Palmer modelo 2030. El análisis en porcentaje en peso obtenido por cromatografía de gases de las mezclas de metilclorosilanos obtenidos fue limitado exclusivamente a metiltriclorosilano ( $\text{MeSiCl}_3$ , MTS), dimetildiclorosilano ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , DD) y trimetilclorosilano ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , TMCS), ya que son los que se obtienen en mayor porcentaje en la reacción directa. En la identificación de los productos realizada por RMN de  $^1\text{H}$ , los desplazamientos químicos de los productos indicados fueron referidos a tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ , TMS, 0 ppm). Todos los espectros fueron obtenidos usando cloroformo deuterado como disolvente.

## Conclusiones

En función de los resultados obtenidos en este trabajo, se logró implementar un método práctico para preparar la masa de contacto y activar el silicio, siendo esto fundamental para poder estudiar el efecto de los promotores. Las cantidades de catalizador y promotores utilizadas en la preparación de la masa de contacto mostraron un efecto positivo en la activación del silicio. La activación pudo corroborarse mediante observaciones físicas y en todas las pruebas correspondieron sin duda a la reacción inicial entre el silicio y el catalizador de cobre que se manifestó en un incremento importante de la temperatura. Se considera esta observación como una contribución importante en el contexto del estudio de la reacción directa entre silicio y cloruro de metilo catalizada por cobre.

Resulta evidente la relación que existe entre los distintos promotores utilizados, sus cantidades y la combinación de estos con el catalizador, con la selectividad de la reacción hacia DD y en buena medida también en el rendimiento, el cual fue mejorado sustancialmente. La distribución de productos mejoró en su tendencia hacia DD, llegándose a obtener porcentajes superiores al 80% con reproducibilidad en el resultado.

En cuanto a los promotores utilizados, la combinación que permitió obtener mejores resultados se basó en el uso de óxido de zinc, zinc, estaño, aluminio y cobre, mezclados con cloruro cuproso. Tal y como lo han propuesto otros autores, se requiere la presencia de zinc y estaño los que ejercen un efecto sinérgico que promueve la reacción hacia rendimientos y selectividades altas en DD.

De los datos obtenidos, se pudo ilustrar la fuerte influencia de la temperatura sobre la selectividad hacia DD, por

ejemplo, una misma combinación de catalizador y promotores que en una reacción generó una buena selectividad hacia DD, en otra se vio afectada cuando la temperatura de la reacción era superior a los 300 °C.

## Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo otorgado a este proyecto en sus etapas iniciales, de la misma manera a la Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica de la Secretaría de Educación Pública. Así mismo, nuestro agradecimiento a la M.C. Dolores Elena Alvarez de la Facultad de Arquitectura de la Universidad de Guanajuato por la realización de los estudios de microscopía electrónica.

## Referencias

1. Rochow, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963-965.
2. Muller, R. *Chem. Tech.* **1950**, *2*, 41-49.
3. Kanner, B.; Lewis, K. M., in: *Catalyzed direct reactions of silicon*, Lewis, K.M.; Retwisch, D.G. Eds., Elsevier Science Publishers B. U., The Netherlands, **1993**, 42-46.
4. Nam, Y. I.; Ho, Y. S.; Soo, H. J., *Abstracts XXV the Organosilicon Symposium*, University of Southern California, Los Angeles, **1992**.
5. Rong, H. M.; Forwald, K.; Hammes, P. H.; Schüssler, G.; in: *Catalyzed direct reactions of silicon*, Lewis, K.M.; Retwisch, D.G. Eds., Elsevier Science Publishers B. U., The Netherlands, **1993**, 84-89.
6. Lewis, K.M.; Retwisch, D.G., *Catalyzed direct reactions of silicon*, Elsevier Science Publishers B. U., The Netherlands, **1993**.
7. Doraiswamy, L. K.; Gokarn, A. N., in: *Catalyzed direct reactions of silicon* Lewis, K.M.; Retwisch D.G. Eds., Elsevier Science Publishers B. U., The Netherlands, **1993**, 160-164.
8. Olakangil, J.F.; Retwisch, D.G.; Yilmaz, S.; Kuivila, C. S., in: *Silicon for the Chemical Industry V*. H. A. Oye; H.M. Rong; L. Nygaard; G. Schussler; J.Kr. Tuset Eds., Tapir Trykery Editors, Trondheim, Norway, **2000**, 325-330.
9. Cervantes, J. J., Aguilera, A. F., Vázquez, V. A., Luna, F. J. *Rev. Soc. Quím. Méx. Resúmenes del XXII Congreso Mexicano de Química*, **1986**. Oaxaca, Oax.
10. Martínez, L. E. *Tesis de licenciatura en Ingeniería Química*, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, **1992**.
11. Banholzer, W.F.; Lewis, N.; Ward, W. *J. Catal.* **1986**, *101*, 405-415.
12. Gasper-Galvin, L.D.; Sevenich, D.M.; Friedrich, H.B.; Retwisch, D.G., *J. Catal.* **1991**, *128*, 468-478.
13. Gasper-Galvin, L.D.; Retwisch, D.G.; Sevenich, D.M.; Friedrich, H.B., in: *Catalyzed direct reactions of silicon* Lewis, K.M.; Retwisch, D.G., Eds., Elsevier Science Publishers B.U., The Netherlands, **1993**, 283-289.