



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0077180
 (43) 공개일자 2017년07월05일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C01B 7/07</i> (2006.01)
(52) CPC특허분류
<i>C01B 7/0706</i> (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7014218
(22) 출원일자(국제) 2016년01월26일
심사청구일자 2017년05월25일
(85) 번역문제출일자 2017년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/051606
(87) 국제공개번호 WO 2016/120288
국제공개일자 2016년08월04일
(30) 우선권주장
10 2015 201 446.0 2015년01월28일 독일(DE) | (71) 출원인
와커 헤미 아게
독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이델-플라츠 4
(72) 발명자
마우트너 콘라드
독일 84489 부르크하우젠 베토벤슈트라쎄 11
(74) 대리인
유미특허법인 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **오염된 기체 염화수소의 정제 방법**

(57) 요약

본 발명의 목적은 물, 오르가노클로로실란 A 및 그 가수분해 생성물로부터 선택된 불순물을 함유하는 오염된 기체 염화수소를 정제하는 방법으로서, 상기 기체 염화수소는 액체 오르가노클로로실란 B로 세정된다.

명세서

청구범위

청구항 1

물, 오르가노클로로실란 A 및 그 가수분해 생성물 중에서 선택된 불순물을 함유하는 오염된 기체 염화수소의 정제 방법으로서,

상기 기체 염화수소를 액체 오르가노클로로실란 B로 스크립하는, 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기체 염화수소는 상기 오르가노클로로실란 A의 가수분해로부터 유래되는, 정제 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 오르가노클로로실란 A는 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 메틸트리클로로실란, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 정제 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 오르가노클로로실란 A와 상기 오르가노클로로실란 B는 동일한, 정제 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

물을 가수분해하는데 요구되는 오르가노클로로실란 B의 화학양론적 양의 10배 이상의 양으로 오염된 기체 염화수소가 스크립에 사용되는, 정제 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 오르가노클로로실란 B를 사용하는 염화수소의 스크립은 0 °C 내지 50 °C의 온도에서 수행되는, 정제 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 오르가노클로로실란 B를 사용하는 스크립 후에, 액체 클로로메탄을 사용하여 상기 염화수소를 스크립하는, 정제 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 액체 클로로메탄을 사용하는 스크립 온도는 -15 °C 내지 -55 °C인, 정제 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정제된 염화수소는 클로로메탄 제조에 사용되는, 정제 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액체 오르가노클로로실란을 사용하여 오염된 기체 염화수소를 정제하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기체 염화수소가 형성되는 방식으로, 산업상 오르가노클로로실란 가수분해가 자주 수행된다. 이러한 염화수소는 일반적으로 수분 뿐만 아니라, 소량의 시작 물질 실란과 그 가수분해 생성물도 포함한다. 디메틸디클로로실란을 시작 물질 실란으로서 사용하는 경우, 물 이외에 소량의 환형 실록산, 예를 들면 헥사메틸사이클로트리실록산 및 옥타메틸사이클로테트라실록산, 선형 올리고실록산, 예를 들면 디클로로테트라 메틸디실록산 또는 디하이드록시테트라메틸디실록산, 및 고급의 말단 클로린-치환된 또는 하이드록시-치환된 호몰로지가 존재한다.

[0003] 염화수소는, 예를 들면, 실록산 플랜트에서 메탄올과 함께 사용되어, 클로로메탄을 제조한다: $MeOH + HCl \rightarrow MeCl + H_2O$ (Me = 메틸).

[0004] 이러한 실록산 성분이 클로로메탄 플랜트에 들어가면, 일반적으로 활성화된 알루미늄 옥사이드인 기체상 촉매의 경우, 그 표면을 덮어 촉매가 비활성화된다. 액체상 촉매 작용의 경우, 열 교환기에서 오염을 유도할 수 있으며, 실록산 성분은 반응에서의 물과 함께 폐수로 이동하고, CBS 오염을 유도한다.

[0005] 이러한 이유로, 염화수소는 클로로메탄 제조 전에 실란 및 실록산 성분이 없는 것이 바람직하다.

[0006] DE 3816783 A1은, 증류에 의한 오염된 염화수소의 정제를 기재하고 있다. 그 끓는점이 매우 낮기 때문에, 정제된 염화수소를 응축하기 위해서, 염화수소를 압축해야 하며, 이로 인해 매우 복잡하다.

[0007] CN 101423193 A 및 CN 203333289는, 바람직하게는 가수분해 과정에서 유래하는 차가운 염산을 사용한 스크립을 기재하고 있다. 그러나, 이러한 목적으로 사용되는 염산은 추가적인 기술적 장치를 사용하여 $-15^{\circ}C$ 이하의 온도로 냉각해야 한다.

[0008] CN 103724367 A는, 복잡한 정제 시스템의 일부로서 클로로메탄을 사용하는 스크립을 기재하고 있다. 여기서 언급된 낮은 온도는 물 및/또는 고체 실록산 성분에 의한 아이싱의 위험성을 초래한다; 예를 들어, 옥타메틸사이클로테트라실록산의 빙점은 $17\sim 18^{\circ}C$ 이다. 수분의 존재 하에, 매우 낮은 온도($< -40^{\circ}C$)에서 내부식성 재료가 필요하므로 재료 선택이 매우 어렵다.

발명의 내용

[0009] 본 발명은 물, 오르가노클로로실란 A 및 그 가수분해 생성물 중에서 선택된 불순물을 함유하는 오염된 기체 염화수소를 정제하는 방법을 제공하며, 상기 기체 염화수소는 액체 오르가노클로로실란 B로 스크립된다.

[0010] 이러한 공정은 수행이 단순하고, 저렴하다. 불순물은 확실하게 제거된다. 스크립된 기체 염화수소를 취급하는 중에, 아이싱의 위험이 없으며, 건조한 기체 염화수소를 취급하는데 통상적인 물질을 사용할 수 있고, 적은 양의 냉매만이 필요하다.

[0011] 기체 염화수소는 바람직하게는 오르가노클로로실란 A의 가수분해로부터 유래된다. 이러한 공정은 원칙적으로 기체 염화수소를 생성하는 오르가노클로로실란 A의 모든 가수 분해에 적용 가능하다.

[0012] 오르가노클로로실란 A는 바람직하게는 하기 일반식 (I)을 가진다:



[0014] 상기 식에서,

[0015] 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이한 라디칼로서, 수소, 비치환된 또는 치환된 C_6-C_{15} 탄화수소 라디칼 중에서 선택되고,

[0016] a는 0, 1, 2 또는 3이고,

[0017] 단, 라디칼 R의 10 mol% 이상은 탄화수소 라디칼이다.

[0018] 일반식 (I)에서 라디칼 R의 예는, 알킬 라디칼, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸 라디칼, n-헥실 라디칼과 같은 헥실 라디칼, n-헵틸 라

디칼과 같은 헵틸 라디칼, n-옥틸 라디칼 및 이소옥틸 라디칼, 예컨대 2,2,4-트리메틸펜틸 라디칼,과 같은 옥틸 라디칼, n-노닐 라디칼과 같은 노닐 라디칼, n-데실 라디칼과 같은 데실 라디칼; 사이클로알킬 라디칼, 예를 들면 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 4-에틸사이클로헥실, 사이클로헵틸 라디칼, 노르보닐 라디칼 및 메틸사이클로헥실 라디칼; 아틸 라디칼, 예를 들면 페닐, 비페닐일, 나프틸 라디칼; 알카릴 라디칼, 예를 들면 o-, m-, p-톨릴 라디칼 및 에틸페닐 라디칼; 아르알킬 라디칼, 예를 들면 벤질 라디칼, 알파- 및 β- 페닐에틸 라디칼 이 있다.

[0019] 치환된 라디칼 R의 예는, 할로알킬 라디칼, 예를 들면 3,3,3-트리플루오로-n-프로필 라디칼, 2,2,2,2',2',2'-헥사플루오로이소프로필 라디칼 및 헵타플루오로이소프로필 라디칼이 있다.

[0020] 바람직하게는, R은 1 내지 6개의 탄소 원자를 가진다. 메틸 또는 페닐 라디칼이 특히 바람직하다.

[0021] 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 메틸트리클로로실란, 및 이들의 혼합물 가수분해하는 것이 특히 바람직하다. 특히, 기체 염화수소는 디메틸디클로로실란의 가수분해로부터 유래된다. 바람직하게는, 오염된 기체 염화수소는 가수분해의 시작물질 클로로실란을 사용하여 스크립되며, 즉, 오르가노클로로실란 A 및 오르가노클로로실란 B가 동일하다.

[0022] 특히 바람직하게는, 오르가노클로로실란 B는 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 메틸트리클로로실란, 및 이들의 혼합물이다. 특히, 오르가노클로로실란 B는 디메틸디클로로실란이다.

[0023] 바람직하게는, 스크립은 오염된 기체 염화수소를, 물을 가수분해하는데 요구되는 오르가노클로로실란 B의 화학양론적 양의 10배 이상의 양, 특히 20배의 양으로 사용한다. 이러한 방식으로, 물은 완전히 제거되며, 상대적으로 높은 비점의 올리고머가 대부분 제거된다.

[0024] 염화수소는 액체 오르가노클로로실란 B로 스크립된 후, 압력 및 온도에 따라 오르가노클로로실란 B로 포화된다. 그 이점은 염화수소가 더 이상 부식성이 아니기 때문에, 추가적인 공정 단계를 위한 물질을 선택하기가 쉽다는 것이며, 다른 이점은 오르가노클로로실란 A 및 B가 일반적으로 매우 낮은 용점을 가지며 이러한 이유로 매우 낮은 온도에서 아이싱이 전혀 예상되지 않는다는 것이다. 더 바람직한 디메틸디클로로실란의 경우에는, 용점이 -76 °C이다. 이 단계 이후에, 더 저렴하고, 기계적 하중에 덜 민감한, 단순한 금속 물질을 사용할 수 있다.

[0025] 바람직하게는, 오르가노클로로실란 B를 사용하는 염화수소의 스크립은 0 °C 내지 50 °C의 온도에서 수행되고, 특히 10 °C 내지 30 °C의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 압력은 1 bar 내지 20 bar이고, 특히 2 bar 내지 10 bar이다.

[0026] 바람직하게는, 오르가노클로로실란 B를 사용하는 염화수소의 스크립은 스크러빙 컬럼에서 수행된다. 바람직하게는, 스크러빙 컬럼은 유리, 에나멜 금속 또는 플라스틱으로 이루어진다.

[0027] 바람직한 구현예에서, 염화수소는 오르가노클로로실란 B를 사용하여 스크립된 후에, 액체 클로로메탄으로 스크립된다. 현재 건조한 염화수소 기체는 클로로메탄의 증발에 의해 냉각된다. 바람직하게는, 온도는 -15 °C 내지 -55 °C이고, 특히 바람직하게는 -20 °C 내지 -50 °C이다. 바람직하게는, 압력은 1 bar 내지 20 bar이고, 특히 2 bar 내지 10 bar이다.

[0028] 실란 성분은 여기서 응축되고, 제1 스크러버로 재순환 될 수 있다. 스크러빙 컬럼의 상부에서 바람직한 온도가 달성되도록, 클로로메탄의 양이 조절되는 것이 바람직하다. 정제된 염화수소는 증기압에 따라 클로로메탄을 함유한다. 하지만, 바람직하게는 염화수소가 클로로메탄의 제조에 사용되기 때문에, 이러한 성분이 이러한 추가적인 사용을 방해하지 않으므로, 따라서 염화수소에 남아있을 수 있다. 바람직하게는, 기체 염화수소는 클로로메탄 함성을 위한 원재료로서 사용된다.

[0029] 바람직하게는, 각각 기체 염화수소의 질량을 기준으로, 0.05 배 내지 1 배, 특히 0.1 배 내지 0.5배의 클로로메탄의 양을 사용한 스크립이 수행된다.

[0030] 바람직하게는, 클로로메탄을 사용한 염화수소의 스크립은 스크러빙 컬럼에서 수행된다. 바람직하게는, 액체 클로로메탄이 컬럼의 상부 1/3에서 스크러빙 컬럼에 주입된다. 스크러빙 컬럼은 금속, 특히 강철로 이루어질 수 있다.

[0031] 상기 식에서 상기 모든 기호는 각각의 경우에 서로 독립적인 의미를 가진다. 달리 명시하지 않으면, 모든 양 및 백분율은 중량을 기준으로 하며, 모든 압력은 0.10 MPa (abs.)이고, 모든 온도는 20 °C이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] **실시예:**
- [0033] 하기의 측정된 값은 기체 크로마토그래피로 측정되었다.
- [0034] 디메틸디클로로실란의 가수분해로부터 HCl 스트림은 0.15 %의 헥사메틸사이클로테트라실록산, 0.32 %의 옥타메틸사이클로테트라실록산, 0.06 %의 데카메틸사이클로펜타실록산, 0.15 %의 디클로로테트라메틸디실록산 및 0.5 %의 물을 함유한다.
- [0035] 제1 스크러버에서, 이 오염된 HCl 기체가 17 t/h로, 4 bar에서 하부 말단에 주입되고, 상부에 주입된 디메틸디클로로실란 500 kg과 접촉시켰다; 여기에 클로로메탄 스크러버로부터 1000 kg의 바닥물이 첨가되었다. 물 및 실록산은 검출 한계 아래로 제거된다.
- [0036] 제1 스크러버로부터의 오버헤드 생성물은 클로로메탄 스크러버로 하부 말단에서 주입되고, 1000 kg/h의 디메틸디클로로실란은 2600 kg/h의 액체 클로로메탄이 주입되는 상부에서 클로로메탄 스크러버로 들어간다. 상부에서 -44 °C, 하부에서 -20 °C의 온도가 설정된다. 모든 디메틸디클로로실란은 클로로메탄 스크러버에서 바닥물로서 분리되어, 제1 스크러버로 재순환된다. 실록산 성분이 제거되고, 클로로메탄 스크러버의 상부에서 배출되는 HCl 기체는 클로로메탄 합성에 클로로메탄의 2600 kg/h 비율로 공급된다.