



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년06월14일  
 (11) 등록번호 10-1630552  
 (24) 등록일자 2016년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07F 7/16* (2006.01) *B01J 23/72* (2006.01)  
*B01J 8/18* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7020124  
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월18일  
 심사청구일자 2014년07월18일  
 (85) 번역문제출일자 2014년07월18일  
 (65) 공개번호 10-2014-0114383  
 (43) 공개일자 2014년09월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2012/000526  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/093234  
 국제공개일자 2013년06월27일  
 (30) 우선권주장  
 11 03922 2011년12월19일 프랑스(FR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US06258970 B1\*  
 KR1020050075038 A  
 KR1020050085450 A  
 US05059343 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**블루스타 실리콘즈 프랑스 에스에이에스**  
 프랑스 에프-69003 리옹 애비뉴 조르쥬 폰피두 21  
 (72) 발명자  
**로지에 세실**  
 프랑스 에프-69440 생 로랑 다그니 뒤 바 끌레르 73  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김범직

(54) 발명의 명칭 **알킬할로게노실란 직접 합성 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 알킬할로실란의 직접 합성에 사용되는 산업적 방법 관련한 개선에 관계된다. 구체적으로 본 발명은, 유동화 베드 반응기 내에서 하나 이상의 구리 기체 촉매 및 프로모터 첨가제 β1 및 β2를 포함하는 촉매계 및 분말화 규소로 형성된, 접촉 바다로 불리는 고체 바다와 알킬 할라이드, 바람직하게는 CH<sub>3</sub>Cl을 반응시켜 알킬 할로실란을 제조하는 방법에 관련된다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

알킬 할라이드와, 접촉 물질로 불리며, 규소 분말 및 하나 이상의 구리 기재 촉매와 프로모터 첨가제 β1 및 β2를 포함하는 촉매계로 형성된 고체 물질을 유동화 베드 반응기 내에서 반응시켜 알킬할로실란을 제조하는 방법으로, 상기 프로모터 첨가제 β1 은 금속성 아연 또는 아연 화합물이고 프로모터 첨가제 β2 는 주석 또는 주석 화합물이며, 하기를 특징으로 하는 방법:

- a) 0.10 내지 0.18 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 중량ppm 미만의 인 함량을 가지는 규소 분말 Si1을 도입하고, 이후
- b) 단독 또는 임의로는 규소 분말 Si1과의 혼합물로, 0.10 내지 0.15 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 내지 250 중량ppm의 인 함량을 가지는 규소 분말 Si2을 도입함.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 알킬 할라이드와, 접촉 물질로 불리며, 규소 분말 및 하나 이상의 구리 기재 촉매와 프로모터 첨가제 β1 및 β2를 포함하는 촉매계로 형성된 고체 물질을 유동화 베드 반응기 내에서 반응시켜 알킬할로실란을 제조하는 방법으로, 하기를 특징으로 하는 방법:

- a) 0.12 내지 0.18 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 중량ppm 미만의 인 함량을 가지는 규소 분말 Si1을 도입하고, 이후
- b) 단독 또는 임의로는 규소 분말 Si1과의 혼합물로, 0.10 내지 0.15 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 내지 250 중량ppm의 인 함량을 가지는 규소 분말 Si2을 도입하며,

단, 규소 분말 Si2의 알루미늄 함량은 규소 분말 Si1의 그것 미만임.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단독 또는 임의로는 규소 분말 Si1과의 혼합물로 도입되는 규소 분말 Si2가 0.11 내지 0.15 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 내지 200 중량ppm의 인 함량을 가지는 방법.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응기 내로 도입되는 규소 분말 Si1 및/또는 Si2가, 입자의 10 중량%가 30 μm 미만의 직경을, 입자의 50 중량%가 200 μm 미만의 직경을, 그리고 입자의 90 중량%가 400 μm 미만의 직경을 가지도록 하는 입자 크기 분포를 가지는 방법.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응기 내로 도입되는 규소 분말 Si1 및/또는 Si2가, 입자의 10 중량%가 20 μm 미만의 직경을, 입자의 50 중량%가 100 μm 미만의 직경을, 그리고 입자의 90 중량%가 300 μm 미만의 직경을 가지도록 하는 입자 크기 분포를 가지는 방법.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응기 내로 도입되는 규소 분말 Si1 및/또는 Si2가, 입자의 10 중량%가 5 μm 미만의 직경을, 입자의 50 중량%가 60 μm 미만의 직경을, 그리고 입자의 90 중량%가 200 μm 미만의 직경을 가지도록 하는 입자 크기 분포를 가지는 방법.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 구리 기재 촉매가 하기로 이루어지는 군에서 선택되는 방법: 금속성 구리, 구리 기재 합금, 또는 구리 기재 화합물 및 이들의 혼합물.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 구리 기재 촉매가 하기로 이루어지는 군에서 선택되는 방법: 금속성 구리, 구리 기재 합금, 구리 할라이드, 구리 카복실레이트, 구리 옥사이드, 및 이들의 혼합물.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 구리 기재 촉매가 사용한 규소 총 중량에 대해 1 내지 10 중량%로 사용됨을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 첨가제 β1이 금속성 아연 및/또는 염화 아연임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 첨가제 β2가 주석 금속임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 직접 합성 반응을 260°C 내지 400°C 범위 내의 온도에서 실시함을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 알킬 할라이드가 CH<sub>3</sub>Cl 임을 특징으로 하는 방법.

**발명의 설명**

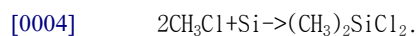
**기술 분야**

[0001] 본 발명은 알킬할로실란의 직접 합성에 사용되는 산업적 공정의 개선에 관련된다.

**배경 기술**

[0002] 일례로 DMDCS로 이후 불리는 디메틸디클로로실란과 같은 알킬할로실란 제조의 산업 공정은 공지의 공정으로, 특히 미국특허 US-A-2 380 995에 기재되어 있고, 또한 Walter Noll 에 의해서도 기재된 바 있다 (Chemistry and Technology of Silicones, 1968, Acadmie Press Inc., London, 26-41 페이지).

[0003] 이러한 "직접 합성" 또는 "Rochow 합성" 공정에서, 일례로 DMDCS인 알킬할로실란은 하기의 반응에 따라 구리함유 촉매 및 규소로 형성된 고체 접촉 물질과 메틸클로라이드의 반응에 의해 직접적으로 제조된다:



[0005] 실제로, 이하에 언급된 것과 같은 다른 공생성물이 직접 합성 동안 형성된다: 이후 MTCS로 언급되는 메틸트리클로로실란 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, 이후 TMCS로 언급되는 트리메틸클로로실란 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl과 같은 기타 알킬할로실란; 일례로, 이후 MHDCS로 언급되는 메틸하이드로디클로로실란 (CH<sub>3</sub>)HSiCl<sub>2</sub>과 같은 할로겐화 알킬하이드로실란; 및 폴리실란인 중질 생성물, 보다 구체적으로는, 일례로 트리메틸트리클로로디실란 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 디메틸테트라클로로디실란 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 및 테트라메틸디클로로디실란 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>과 같은 디실란.

[0006] 직접 합성으로 수득하는 모든 생성물 중, 디알킬디할로실란, 및 일례로 DMDCS가 주 생성물로서, 즉, 주된 양으로 수득되는 생성물이다. 이 생성물은, 가수분해 및 중합 이후, 실리콘 분야의 기재 제품인 오일 및 검을 생성하는 까닭에, 매우 인기있는 제품이다.

[0007] 직접 합성 반응을 위한 촉매로, 구리 기재 화학적 화합물 형태 또는 금속 구리 형태로 사용되는 구리의 사용이 알려져 있다. 또한 직접 합성의 수행 특성 제고 목적으로, 하나 이상의 프로모터 첨가제 포함 프로모터 조합과 구리의 혼합이 알려져 있다: 이들 첨가제는 다음과 같다: 아연 또는 아연 할라이드 (특히 US-A-2 464 033), 알루미늄 (특히 US-A-2 403 370 및 2 427 605), 주석, 망간, 니켈, 및 은 (영국 특허 GB-A-1 207 466),

코발트 (영국특허 GB-A-907 161), 염화칼륨, 비소 또는 비소화합물 (특허 US-A-4 762 940).

[0008] 직접 합성 공정은 각종 타입의 산업용 반응기로 실시 가능하며, 일례로, 미국특허 US-A-2 449 821에 기재된 바와 같은 교반 베드 반응기 또는 미국특허 US-A-2 389 931에 기재된 바와 같은 유동화 베드 반응기가 있다. 유동화 베드 반응기 내의 실시가 가장 일반적인 형태이다. 이 공정에서, 반응기에 일례로 메틸클로라이드인 알킬할라이드를 연속 공급하고 규소를 연속 또는 반연속적으로 공급하여 알킬할로실란 생성으로 소비된 규소를 대체한다. 반응 진행에 따라, 메틸 클로라이드와 반응하지 않는 출발 규소로부터 유도된 불순물의 반응재료 내 축적에 따라서 목적생성물 (디알킬디할로실란, 일례로 DMDCS)의 선택도 및 반응 활성 (일례로 1시간당 1kg 규소당 형성되는 디알킬디할로실란의 그래프로 측정됨)이 라인 내에서 저하하는 것으로 알려져 있다. 이러한 불순물, 특히 알루미늄의 축적은 반응 선택도 및 활성의 저하를 가져오고, 반응기내 탄소 (또는 코크) 침전을 촉진한다. 직접 합성 공정을 실시하는 산업 조건이, 이미 알려진 방식 (cf, Journal of Catalysis 161, 861-866(1996))으로, 출발 알킬 할라이드의 크래킹 부반응을 야기하고, 이러한 부반응이 코크 및 탄화수소의 형성을 야기하므로, 해당 분야의 연구가 계속중이다. 이러한 코크 형성은 특히 코크 침전물이 가라앉는 직접 합성 반응기 오염의 원인이다. 코크 침전은, 매우 단단하고, 그 두께가 수십 cm에 이르러 세척이 어렵다. 이러한 불청객으로서의 오염은, 주기적인 세척 조작을 필요로 하고, 따라서 공장의 제조용량을 감소시킨다. 또한, 규소 알갱이 표면에 또한 발생하는 탄소 침전은, 반응 활성 및 선택도의 저하 요인으로 강하게 의심된다.

[0009] 반응의 선택도 및 활성이 경제적으로 더 이상 용인되지 않는 경우, 조작이 중지된다. 규소, 촉매 및 불순물 (소비 질량으로 또한 일컬음)으로 형성된 반응기 내 존재하는 반응 물질을 배출하여, 반응기를 세척하고, 새로운 규소로 다른 산업 공정을 시작한다. 반응기 내 탄소 침전이 적을수록 세척 단계가 용이하다.

[0010] 특허 출원 WO 2011/046663은, 디알킬디할로실란의 선택도 및 규소전환율이 경제적으로 실행가능한 기간을 연장시키고, 또한 탄소 침전을 저감하는 알킬할로실란 제조 공정을 개시한다. 상기 출원에서, 매우 낮은 함량의 알루미늄(0.001 내지 0.10 중량%)을 가진 규소의 사용을 개시한다. 상기 출원은 알킬할로실란의 산업적 제조를 위한 반응 물질의 충분한 활성유지 필요성에 관련한 문제 및 해답에 관해 전혀 개시하지 않는다.

[0011] 한편, 반응기 내로 도입된 규소 중 알루미늄량이 메틸클로라이드 크래킹에 실질적 효과를 가지는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 수준 및 메틸클로라이드가 크래킹되는 정도의 증가는, 반응기내 및 규소 알갱이 표면상의 탄소의 침전 촉진 효과를 가진다 (LD Gasper-Calvin 등, Journal of Catalysis, 128 (1991) p. 468). 그러나 또한, 반응기 내로 도입된 규소 중 존재하는 알루미늄의 수준이 반응활성에 실질적 영향을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서, 매우 낮은 알루미늄 농도를 가지는 규소의 사용은 반응물질 활성의 감소를 야기한다 ("The effect of low aluminum silicon on the direct process", JM Bablin 등, Silicon for the Chemical Industry VI (2002), p. 323).

[0012] 따라서, 반응기내 및 규소 알갱이 표면상의 탄소의 침전을 감소시키면서, 가능한 한 오래 디알킬디할로실란에 대한 양호한 선택도 수준 및 반응의 고효성을 유지하기 위한 알킬할로실란 제조 방법 개선에 대한 관심이 존재한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 출원 목적의 하나는, 하기를 조합하는 알킬할로실란 제조 방법을 제공하는 것이다:

- [0014] a) 높은 반응 활성
- [0015] b) 디알킬디할로실란에 대한 높은 선택도 및
- [0016] c) 촉매물질의 높은 수명.

**과제의 해결 수단**

[0017] 따라서 본 발명은, 하기를 특징으로 하는, 하나 이상의 구리 기재 촉매 및 프로모터 첨가제  $\beta 1$  및  $\beta 2$ 를 포함하는 촉매계 및 규소 분말로 형성된, 접촉 물질로 불리는 고체 물질과 알킬 할라이드, 바람직하게는  $CH_3Cl$ 을 유동화 베드 반응기 내에서 반응시켜 알킬할로실란을 제조하는 방법을 제공한다:

[0018] a) 0.10 내지 0.18 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 중량ppm 미만의 인 함량을 가지

는 제1규소 Si1을 도입하고, 이후

- [0019] b) 단독 또는 임의로는 Si1과의 혼합물로, 0.10 내지 0.15 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 내지 250 중량ppm의 인 함량을 가지는 제2규소 Si2을 도입함.
- [0020] 규소 Si2는 규소 Si1과는 상이한 것으로 이해된다. 이들은 적어도 인 함량에 있어 항상 상이하다.
- [0021] 제1규소 Si1는 바람직하게 40 중량ppm 미만의 인 함량을 가진다. 더욱더 유리하게는, 제1규소 Si1은 30 중량ppm 미만의 인 함량을 가진다.
- [0022] 다른 구현에서, 하나 이상의 구리 기재 촉매 및 프로모터 첨가제  $\beta 1$  및  $\beta 2$ 를 포함하는 촉매계 및 규소 분말로 형성된, 접촉 물질로 불리는 고체 물질과 알킬 할라이드, 바람직하게는  $CH_3Cl$ 을 유동화 베드 반응기 내에서 반응시켜 알킬할로실란을 제조하는 방법은 다음과 같이 실시된다:
- [0023] a) 0.12 내지 0.18 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 중량ppm 미만의 인 함량을 가지는 제1규소 Si1을 도입하고, 이후
- [0024] b) 단독 또는 임의로는 Si1과의 혼합물로, 0.10 내지 0.15 중량%의 알루미늄 함량, 0.2 중량% 미만의 칼슘 함량, 및 50 내지 250 중량ppm의 인 함량을 가지는 제2규소 Si2을 도입하며, 단, 규소 Si2의 알루미늄 함량은 규소 Si1의 그것 미만이다.
- [0025] 상기 방식의 조작은, 방법에 사용되는 평균 알루미늄량의 감소를 도모하고 상기한 바와 같은 알루미늄 축적에 수반되는 문제점 - 활성 및 반응 선택도의 저하 및 탄소 침전물의 형성- 을 제한가능하도록 한다.

**발명의 효과**

- [0026] 본 발명자들의 장점은, 알킬할로실란 제조 방법의 수익성을 개선하고 동시에 각종 기술상 제한에 대처 가능하도록 하기 위해, 즉, 탄소 침전을 최소화하며 가능한 한 오랫동안 디알킬디할로실란에 대한 고 선택도 및 반응의 높은 활성을 유지하기 위해, 2개의 잘 정의된 규소 등급 Si1 및 Si2를 특정 순서로 조합하여 사용하는 것이 필요함을 시사한 것이다. 이러한 신규 방법은, 반응기 내에 존재하는 물질을 배출하고 반응기를 세척하는 선행기술상 알려진 방법에 대한 기술적 제한 빈도를 감소시키는 장점을 지닌다. 이러한 개선은, 산업적 조작 기간을 연장 가능하게 하고, 반응기가 배출되고 세척되고, 새로운 산업적 조작 시작을 위해 규소로 충전되는 동안의 반응기 셋다운 기간 및 빈도의 감소를 가능케 한다. 배출된 소비 물질은 제거된다. 결과적으로, 산업적 조작의 기간이 클수록, 규소의 전반적 수율이 높아지며, 소비된 규소 톤 (ton)에 대한 제거된 규소 톤의 비율이 낮아진다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 바람직한 한 구현에서, 단계 (a)는 하기와 같이 조작된다: 유동화 베드 반응기를 상기한 바와 같이 규소 Si1으로 먼저 충전하고, 하기에 따라 반응기에 연속공급한다:
- [0028] - 단계 (a) 이후 본 발명에 따른 방법의 단계 (b) 또는
- [0029] - 본 발명에 따른 방법의 단계 (b).
- [0030] 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)인 반응기 내로 Si2를 공급하는 것은, 알킬할로실란 제조가 시작되자마자 개시 가능하며 이에 따라 반응으로 소비된 규소를 대체할 수 있고, 또는 Si1 공급 기간 이후에 가능하다. 따라서, 반응기 내로의 Si2공급은 적어도 한번 반응물질을 갱신할 때, 즉 반응기 내 존재하는 규소의 초기 해당량이 소비되었을 때 개시 가능하다. 산업적 조작의 기간은, 유동화 베드 반응기 내 존재하는 초기 규소해당량이 소비되는 횟수에 의해 평가된다 (반응기 갱신 (renewal) 횟수로 언급됨). 다른 구현에서는, 반응기 갱신 횟수가 1.5 초과일 때 Si2의 공급을 개시한다.
- [0031] 경제적인 이유로, 알킬할로실란 제조에 일반적으로 사용되는 규소는 야금상의 규소로, 이는 실리카를 전기로에서 탄소환원하고, 알루미늄 및 칼슘과 같은 주 불순물 수준 조절 및 시장에서 요구되는 사양의 만족을 위해 정제하여 제조된다. 이는 또한 원료 물질에서 기인하는 2차 불순물을 함유하며, 이는 제조 및 정제 방법에 의해 항상 제거가능한 것은 아니다. 이들 불순물 및 이들이 규소 내에 존재하는 수준은 보통 10 내지 500 질량 ppm이며, 이는 사용한 원료물질의 기원에 매우 강하게 의존한다. 이들 2차 불순물로 가장 흔한 것은 인, 황, 붕소, 탄소 또는 티타늄, 구리, 마그네슘, 망간, 바나듐, 니켈, 지르코늄 등과 같은 금속이다. 야금상

규소 내의 원하는 인 함량을 얻기 위해 각종 방법을 사용가능하다. 일례로, EP 0272860 특허는 탄소환원에 사용되는 석탄 또는 차콜과 같은 원료물질 또는  $Cu_3P$ ,  $FeP$ ,  $CaP$  와 같은 인 화합물을 통해 노 내로 인을 도입함에 의해 야금상 규소 내의 인의 양을 조절하는 방법을 개시한다. EP 0273635 특허는, 정제 이전 또는 이후에, 규소의 주조 이후 비휘발성 인 화합물을 첨가하여 인 함량을 25 내지 2500 질량ppm으로 확보하는 규소 제조 방법을 개시한다. EP 1211223 특허는, 미리 제조한 75% 초과인 규소를 함유하는 SiP 합금을 전기로에 첨가함을 개시한다.

- [0032] 규소 내의 불순물 (Al, Ca, P, Fe, 등) 양의 알킬할로실란 제조 방법에 대한 효과는, 널리 연구되어왔으나, 사용한 각종 불순물, 촉매 및 프로모터 간의 상호작용 및 사용한 규소의 그레놀로메트리 (granulometry)를 고려할 필요하에 이들 연구는 종종 상충된다.
- [0033] 사용한 각종 등급의 규소 중 알루미늄, 칼슘, 및 인의 양은, 일례로 X선 형광, 유도결합플라즈마 원자방출분광기 (ICP-AES) 또는 원자 흡수 분광과 같은 각종 분석 기법으로 측정 가능하다.
- [0034] 바람직하게, 단독 또는 임의로 Si1과의 혼합물로 도입되는 제2규소 Si2는, 알루미늄 함량 0.11 내지 0.15 중량%, 칼슘 함량 0.2 중량% 미만, 및 인 함량 50 내지 200 중량ppm을 가진다.
- [0035] 좀더 바람직하게, 단독 또는 임의로 Si1과의 혼합물로 도입되는 제2규소 Si2는, 알루미늄 함량 0.1 내지 0.15 중량%, 칼슘 함량 0.2 중량% 미만, 및 인 함량 50 내지 150 중량ppm을 가진다.
- [0036] 50 중량ppm 초과인 인 함량을 가지는 규소 Si2의 사용은, 프로모터 첨가제 형태로서의 인의 첨가 필요성을 제거하고, 따라서 유동화 베드내의 50 내지 250 중량ppm 농도 제공에 필요한 고체 첨가제를 소량 도입시, 반응 혼합물의 도입 및 균질화에서 통상 부딪치는 문제를 회피하도록 한다. 본 발명의 방법은 물론, 프로모터 첨가제로서의 인의 첨가를 배제하지 않는다. 방법상 사용되는 규소 분말의 그레놀로메트리를 제어하는 것이 중요하다. 바람직하게, 반응기 내로 도입되는 규소 분말 Si1 및/또는 Si2는, 입자의 10 중량%가  $30\mu m$  미만의 직경을, 입자의 50 중량%가  $200\mu m$  미만의 직경을, 그리고 입자의 90 중량%가  $400\mu m$  미만의 직경을 가지도록 하는 입자 크기 분포를 가진다.
- [0037] 보다 바람직하게, 반응기 내로 도입되는 규소 분말 Si1 및/또는 Si2는, 입자의 10 중량%가  $20\mu m$  미만의 직경을, 입자의 50 중량%가  $100\mu m$  미만의 직경을, 그리고 입자의 90 중량%가  $300\mu m$  미만의 직경을 가지도록 하는 입자 크기 분포를 가진다.
- [0038] 보다 더 바람직하게, 반응기 내로 도입되는 규소 분말 Si1 및/또는 Si2는, 입자의 10 중량%가  $5\mu m$  미만의 직경을, 입자의 50 중량%가  $60\mu m$  미만의 직경을, 그리고 입자의 90 중량%가  $200\mu m$  미만의 직경을 가지도록 하는 입자 크기 분포를 가진다.
- [0039] 규소 분말의 그레놀로메트리를 측정 가능한 각종 공지 방법이 있으며, 일례로, 규소 분말을 스크리닝한 후, 수득한 각종 분획을 칭량 또는 레이저 회절시키는 것이다.
- [0040] 촉매계 관련하여, 구리 기재 촉매는 금속성 구리, 구리 기재 합금 또는 구리 기재 화합물 및/또는 이들의 혼합물일 수 있다. 구리 화합물로, 특히 다음을 사용가능하다: 일례로 제 1 염화구리 또는 제 2 염화구리와 같은 구리 할라이드; 일례로 포름산 제1 구리, 포름산 제 2 구리, 아세트산 제 1 구리, 또는 아세트산 제 2 구리와 같은 구리카복실레이트; 일례로  $Cu_2O$  또는  $CuO$ 와 같은 산화구리 및/또는 그 혼합물. 염화 제1구리 ( $CuCl$ )는, EP 1902060 특허에 기재된 바와 같이 비드 형태로 임의로 존재가능한 유리한 촉매이다. 구리 기재 촉매는, 사용한 규소 총량에 대해 1% 내지 10 중량%의 양으로 유리하게 사용된다.
- [0041] 한 특별한 구현에서, 촉매계는 금속성 아연 및/또는 아연 화합물 기재의 프로모터 첨가제  $\beta 1$  및, 주석 및/또는 주석 화합물 기재 프로모터 첨가제  $\beta 2$ 를 추가로 포함한다.
- [0042] 사용하는 프로모터 첨가제  $\beta 1$  는 바람직하게는 금속성 아연 및/또는 염화 아연이다. 프로모터 첨가제  $\beta 1$  는, 0.01% 내지 2%, 바람직하게는 0.01% 내지 0.5% (사용한 규소 총량에 대한 아연 금속으로 계산) 범위 내의 중량으로 존재한다. 90 중량% 이하의 아연, 바람직하게는 50 중량% 이하의 아연은, 구리의 염소화를 촉진 및/또는 저융점상 또는 구리 염 및/또는 알칼리 금속염과 공용물을 형성하는 다른 금속에 의해 대체 가능하다. 적절한 금속의 예는 카드뮴, 알루미늄, 망간, 니켈, 및 은을 포함한다.
- [0043] 주석 및/또는 주석 화합물의 중량 (프로모터 첨가제  $\beta 2$ 로, 이의 양은 주석 금속 중량으로 계산됨)은, 사용한 규소 질량에 대하여 10 내지 500 ppm, 바람직하게는 30 내지 300 ppm 범위 이내이다. 주석 금속을 적어도

10 ppm 이상 함유하는 것이 필요하다. 또한, 500 ppm 초과 중량은 반응 및 특히 선택도에 유해한 효과를 가진다. 사용하는 주석 기재 화합물은 일레로 염화주석이다. 사용하는 프로모터 첨가제 β2는, 바람직하게는 주석 금속이고; 유리하게는 금속성 주석을 브론즈 형태로 첨가가능하다.

[0044] Cs, K, 및 Rb과 같은 기타 프로모터 첨가제를 임의로 첨가가능하다. 할라이드를 사용가능하며, 일레로 클로라이드이고, 카복실레이트는 일레로 포르메이트 또는 아세테이트이다. 염화세슘, 염화칼륨, 염화루비듐, 및 /또는 이들 화합물의 혼합물을 바람직하게 사용한다.

[0045] 프로모터 첨가제로 인을 또한 사용가능하다. 중량으로서의 그 양은 (사용한 규소 질량에 대한 원소 인의 중량으로 계산), 50 내지 1000 ppm, 바람직하게는 70 내지 500ppm, 더욱 바람직하게는 80 내지 300 ppm 범위 이내이다; 50 ppm 미만에서는, 인의 작용이 실제로 검출불가이며 1000 ppm 초과에서는 인이 독성 효과를 나타낸다. 프로모터 첨가제로 사용하는 인은, 일레로 적린, 백린, 흑린과 같은 원소 인 또는 인기재 화합물 일 수 있다. 사용 가능한 인 기재 화합물은, 금속 포스파이드로, 일레로 알루미늄 포스파이드, 칼슘 포스파이드 Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, 구리 포스파이드 Cu<sub>3</sub>P, 니켈 포스파이드 NiP<sub>2</sub>, 주석 포스파이드 SnP, 철 포스파이드 FeP, Fe<sub>2</sub>P 및 Fe<sub>3</sub>P, 아연 포스파이드 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 및 ZnP<sub>2</sub>, 및 규소 포스파이드를 포함한다. 구리 기재 촉매 및 각종 프로모터 첨가제는, 입자의 형태로 반응기 내에 도입되며, 입자의 적어도 50 중량% 이상의 평균 직경이 유리하게는 1 내지 200 μm 사이이다.

[0046] 직접 합성 반응은 260 내지 400°C 및 바람직하게 280 내지 380°C, 및 더욱 바람직하게는 285°C 내지 330°C 범위 내의 온도에서 일어난다. 전체 또는 부분적으로, 대기압 (1 바)과 동일 또는 대기압 초과인 알킬 할라이드의 절대압력에 반응을 실시가능하고; 후자의 경우, 반응은, 1.1 내지 8 바와 및 바람직하게는 1.5 내지 4 바의 절대압하에서 통상 조작한다.

[0047] 직접 합성 반응의 성능면에서, 잘 알려진 바와 같이, 미리 또 유리하게 접촉물질 (규소 분말(들), 촉매제, 및 프로모터 첨가제로 형성) 활성화의 개시단계를 실행하는 것이 가능하다. 활성화에 적합한 수단의 하나는, 직접 합성 반응을 위해 선택된 온도보다 몇 도 또는 몇십도 초과 또는 미만일 수 있고, 260 내지 400°C 및 바람직하게 280 내지 380°C, 및 더욱 바람직하게는 285 내지 330°C의 일반범위 내에 존재하는 특정온도로, 접촉물질을 맞추는 것을 포함한다.

[0048] 반응 실시시, 가능한 경우, 교반 베드 또는 유동화 베드 내에서 260 내지 400°C 및 바람직하게 280 내지 380°C의 온도에서 본 발명의 방법을 사용함으로써, 디알킬디할로실란에 대한 고선택도 및 소량의 중질 부산물 중량, 및 그럼에도 불구하고 매우 만족할만한 평균 활성을 획득할 수 있다. 이들 높은 성능 수준은, 장기간 유지가능하며, 덜 정기적이고 짧은, 배출 및 세척을 위한 반응기 셋다운 상 (phase)을 가지는 보다 긴 산업적 조작을 가능하게 하며, 이들 상은, 반응기의 감소된 오염 덕분에 짧아지는 것이다.

[0049] 본 발명의 다른 장점 및 특성은 하기의 실시예를 읽음에 따라 명백할 것이며, 이는, 예시목적만을 위한 것일 뿐 어느 경우에도 제한을 위해 제공된 것은 아니다.

[0050] 실시예

[0051] 각종 알루미늄, 칼슘, 및 인 함량을 가지는 규소의 상이한 등급 테스트를 위해, 실험실 교반-베드 파일럿 반응기로 테스트를 실시하였다. 실험실 내에서 수행된 이들 테스트 모두에서의 조작방법은 다음과 같다: 소결 스테인리스 스틸제의 스파저 (sparger) 및 금속 교반기를 가지며, 내부 직경 85mm 및 높이 170mm인 수직의 원통형 스테인리스 반응기를 다음으로 충전한다: 386 g 규소, 14.7 g CuCl, 0.095 g Zn, 및 10 중량%의 주석함유 브론즈 0.46 g. 규소는 분말의 형태로 충전되며, 이때 적어도 50 중량% 이상의 입자가 160 μm 미만의 직경을 가진다. 반응기의 온도는 295°C로 조절하고, 압력은 절대압 3.5 바로 유지하고, 메틸클로라이드 유속은 테스트 동안 125 g/h로 설정하며, 이는 평균 20 시간 동안 유지된다. 반응 생성물을 회수하여 기체 크로마토그래피로 분석한다. 수득한 실란 총량에 대한 형성된 중질 생성물의 백분율 및 평균 중량비율 MTCS/DMDCS로 선택도를 평가한다.

[0052] 촉매계의 평균 활성은, 규소 1 kg당 1시간당 생성된 실란 그램으로 평가된다.

[0053] 하기의 표 1은, 각종 알루미늄 및 칼슘 함량을 가지는 규소 등급으로 수득한 결과를 나타낸다.

[0054] 표 1: 각종 알루미늄 및 칼슘 함량을 가지는 규소

Si 등급	Al (중량%)	Ca (중량%)	비율 MTCS/DMDCS	중질 생성물 수율 (중량%)	평균 활성 (g 실란/h/kg Si)
Si a	0.178	0.084	0.04	6.2	227
Si b	0.142	0.08	0.04	8.1	180
Si C	0.073	0.038	0.06	4.9	106

[0055] 이들 3가지 Si 등급에서, 인 함량은 20 내지 25 중량ppm 이다.

[0057] 표 1에 제시된 결과는, 규소 내 알루미늄 함량 감소시, 반응의 평균활성이 급격히 감소함을 나타낸다. 따라서, 알루미늄 함량을 60% 감소시키면, 평균활성은 55% 감소하며, 반응의 선택도도 저하한다 (MTCS/DMDCS 비율이 0.04 에서 0.06으로 50% 증가). 반응 활성 및 선택도의 이러한 실질적 저하는, 산업적 방법에서 만족스럽지 못한 것이다.

[0058] 하기의 표 2는, 각종 알루미늄 및 인 함량을 가지는 규소 등급으로 수득한 결과를 나타낸다.

[0059] 표 2: 낮은 알루미늄 및 높은 P 함량을 가지는 규소

Si 등급	Al (중량%)	Ca (중량%)	P (중량 ppm)	비율 MTCS/DMDCS	중질 생성물 수율 (중량%)	평균 활성 (g 실란 /h/kg Si)
Si d	0.135	0.088	20	0.05	5.1	171
Si e	0.116	0.088	150	0.03	3.8	179

[0060] 표 2의 실시예는, 규소의 알루미늄 함량이 15% 감소해도, 규소 내 인 150 ppm의 존재가 반응의 활성 및 선택도를 증가시킴을 나타낸다. 반응의 활성은 5% 증가, MTCS/DMDCS 비율은 40% 감소, 및 중질 생성물의 수율은 25% 감소하였다.

[0062] 따라서 이러한 등급의 규소 (실리콘 e에 해당함)는, 적은 알루미늄을 함유하면서도 반응의 선택도 또는 활성의 저하를 야기하지 않는 장점을 가진다.

[0063] **산업적 테스트**

[0064] 하기 표 3에 기재한 2가지 상이한 등급의 규소로, 실험실 내에서 얻은 결과를 확인하기 위한 산업적 테스트를 실시하였다.

[0065] 표 3: 산업적 테스트에 사용한 규소 등급

규소 등급	Al (중량%)	Ca (중량%)	P (중량 ppm)	Fe (중량%)
Si X	0.16	0.08	25	0.4
Si Y	0.12	0.07	114	0.4

[0066] 산업적 조작 프로필:

[0068] 유동화 베드 반응기를 규소, CuCl, 및 아연 및 주석 기체 프로모터로 충전한다. 반응기에 메틸클로라이드를 연속 공급하고, 295 내지 300°C의 온도에서 유지한다. 메틸클로로실란을 형성하는 반응으로 소비된 것을 대체하기 위해 규소 또한 연속 공급한다. 반응 물질중 일정농도 유지를 위해 촉매 및 프로모터 또한 연속 또는 반 (semi) 연속 공급한다. 산업적 조작 기간을, 반응기 내에서 갱신한 (renew), 완료된 초기 규소량의 횟수로 평가한다 (반응기의 갱신 횟수로 언급).

[0069] 3 종의 산업적 조작을 실시하였다.



[0070] OP1 (비교 방법), 조작중 Si X만을 공급하였다. 3회의 산업적 조작을 실시하여 유사한 결과이다. 결과는 평균 형태로 제시된다.

[0071] OP2 (본 발명에 따른 방법), Si X로 규소의 초기 충전을 실시하고, 이후 반응기에 Si X를 먼저 공급하고, 반응기내 물질 갱신 횟수가 1.5에 이른 경우, 조작 종료까지 Si Y를 반응기에 공급하였다. 2회의 조작을 실시하였다: OP2a 및 OP2b.

[0072] OP3 (비교 방법), 조작중 Si Y 만을 공급하였다.

[0073] 이들 조작 실시상의 유일한 차이점은, 유동화 베드 반응기로의 연속 공급에 사용된 규소의 등급이다. 사용한 규소 2가지 등급의 그레놀로메트리가 비슷한데, 이는 이들이 동일한 산업적 설비 내에서 분쇄 및 스크리닝되었기 때문이다. 온도, 압력, 및 촉매 (CuCl) 및 프로모터 (Zn 및 Sn)의 농도는 동일하다. 일반적으로, 사용한 규소 X 및 Y의 그레놀로메트리는, 규소 입자의 50 중량% 이상이 200 μm 미만의 직경을 가지도록 하는 것이다.

[0074] 하기의 표 4는, 이들 산업적 조작 각각의 기간 및, 탄소 침전에 의한 조작 말미에서의 반응기 오염 상태를 나타낸다.

[0075] 표 4:

산업적 조작 유형	OP 기간 (반응기 갱신 횟수)	반응기 오염 (탄소 침전)
OP1 (비교)	24	반응기 오염
OP2a (본발명)	28	깨끗 - 오염 없음
OP2b (본발명)	32	깨끗 - 오염 없음
OP3 (비교)	1	깨끗한 반응기

[0076]

[0077] 따라서, OP2 산업적 조작 (본 발명에 따른 방법)에서, OP1 조작 (비교 방법)과 비교해 조작 기간의 연장이 수득된다. 반응기 갱신 횟수는, OP2a에 있어 24 에서 28로 증가, 또는 산업적 조작기간이 16% 증가, 및 OP2b에 있어 24 에서 32로 증가, 또는 산업적 조작기간이 33% 증가한다.

[0078] 한편, 산업적 조작 OP3 (비교 방법)에서, 반응 개시시 반응물질이 너무 낮은 반응성을 가짐에 따라 반응이 필요한 생산성에 이르지 못한다. 1회의 반응기 갱신 이후 조작을 재빨리 중지시켜야만 했으며; 이는 산업적 실행가능한 것이 아니다. Si Y등급은, 산업적 조작 개시부터 사용할 수는 없다.

[0079] 또한, 타입 OP2의 산업적 조작 (본 발명에 따른 방법)은, 오염 없이 깨끗한 반응기를 낳는다: 이는, 세척 조작 및 설치 준비를 촉진한다.

[0080] 하기의 표 5는, 조작 OP1 및 OP2a에 대한 반응의 진행 함수로서의 반응의 선택도 및 활성 변화를 나타낸다.

[0081] 표 5:

OP 기간 (반응기 갱신 횟수)	비율 MTCS/DMDCS		중질 생성물 수율 (중량%)	
	OP 1 비교	OP2a 본발명	OP 비교	OP2a 본발명
2	0.082	0.055	4.9	2.9
4	0.075	0.057	5.8	5.9
8	0.077	0.069	6.0	4.6
12	0.085	0.076	6.6	5.6
16	0.115	0.073	7.8	5.8
20	0.121	0.079	6.2	7.1
24	0.158	0.075	6.7	5.5
28		0.085		7.1

[0082]

[0083] 따라서, OP2a 조작 (본 발명에 따른 방법)에서, 높은 선택도 (MTCS/DMDCS 비율 ≤ 0.100) 가 조작 전체에 걸쳐

유지되나, OP1 조작 (비교 방법)은 반응기 갱신 16회 이후 선택도가 실질적으로 감소한다 (MTCS/DMDCS 비율 > 0.100).

[0084] 반응기 활성 평가, 즉 시간당 생산성 평가를 위해, 조작 시간 함수로서의 활성 변화를 하기 표 6에 나타낸다 (반응기 갱신 횟수로 항상 측정함). 상기 활성은, 규모 1kg 당 1 시간당 생성된 메틸클로로실란의 그래프 수로 초기에 평가된다. 100의 수치는, 초기 값에서의 모든 조작에 기인하는 것이며 (10회의 반응기 갱신 시점에 측정), 하기 표 6에는, 초기 값에 대한 변화 백분율을 나타낸다.

[0085] 표 6:

OP 기간 (반응기 갱신 횟수)	정규화 활성		
	OP1 비교	OP2a 본발명	OP2b 본발명
2	100	100	100
4	+4%	+11%	+6%
8	+12%	0	+18%
12	+14%	+1%	+17%
16	+11%	-4%	+9%
20	+2%	+3%	+16%
24	-16%	-4%	+13%
28		-12%	+11%
32			-6%

[0086]

[0087] 이들 결과는, OP2 조작 (본 발명에 따른 방법) 동안 반응기 갱신 횟수가 많아도 초기 활성 수준 유지가 성공적이며 따라서, 24회의 반응기 갱신 이후 활성이 16% 저하하는 OP1 조작 (비교 방법)과 비교하여 보다 긴 조작시간의 가능성을 보여주는 것이다.

[0088] 마지막으로, 표 7은 OP1 및 OP2 조작 동안 반응 물질중 알루미늄의 축적을 나타낸다. 반응물질의 알루미늄 함량을 검증하기 위해, 반응기로부터 샘플을 취하여 X-선 형광으로 분석한다.

[0089] 표 7:

OP 기간 (반응기 갱신 횟수)	Al 축적 (중량 ppm)		
	OP1 비교	OP2a 본발명	OP2b 본발명
2	1797	1720	1550
4	2680	2760	1920
8	4260	2900	2680
12	5500	3640	3200
16	6280	3960	3900
20	7630	4000	4400
24	8607	4910	5130
28		5700	5730
32			7000

[0090]

[0091] 반응물질 중 알루미늄 함량의 증가는 OP2 산업적 조작 (본 발명에 따른 방법)에서 보다 느리다. 24회의 반응기 갱신 후, OP2a 및 OP2b 조작에서의 반응 물질은, OP1 조작 (비교 방법)에서의 반응물질보다 훨씬 낮은 알루미늄 함량을 나타낸다 (약 -35%). 이러한 결과는, 각 산업적 조작에서 관찰되는 반응기의 최종 오염률과 관련되어야만 한다 (표 4).

[0092] 이들 실시예는, 본 발명의 목적을 잘 나타낸다. 본 발명에 따른 알킬할로실란의 직접 합성 방법을 사용함에 따라, 디알킬디할로실란에 대한 높은 선택도, 중질 부산물의 낮은 중량 함량, 및 매우 만족스러운 평균 활성이 얻어진다. 반응기의 오염이 감소되고 그 세척이 용이하므로, 이들 우수한 성능 수준을 오랫동안 유지가능하

며, 이는 배출 및 세척을 위한 반응기 셋다운의 낮은 빈도 및 짧은 상을 가지는 보다 긴 산업적 조작을 가능하게 하는 것이다.