



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월02일  
(11) 등록번호 10-1792923  
(24) 등록일자 2017년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 19/24 (2006.01) C07F 7/12 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 19/2415 (2013.01)  
C07F 7/122 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7003947  
(22) 출원일자(국제) 2013년05월28일  
심사청구일자 2015년04월13일  
(85) 번역문제출일자 2015년02월13일  
(65) 공개번호 10-2015-0038083  
(43) 공개일자 2015년04월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/060910  
(87) 국제공개번호 WO 2014/016014  
국제공개일자 2014년01월30일  
(30) 우선권주장  
10 2012 212 915.4 2012년07월24일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2000327686 A\*  
EP01180521 A1\*  
JP0921121 B\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
에보닉스 데구사 게엠베하  
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11  
(72) 발명자  
베이드, 스테판  
프랑스 에프-68220 미셀바흐 레 하우트 루 데 라  
폰테인 15  
슐라데르베크, 노르베르트  
독일 65779 켈크하임 암 히르텐그라벤 7  
(74) 대리인  
양영준, 윤종복

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 신창훈

(54) 발명의 명칭 알케닐할로실란의 제조 방법 및 그것에 적합한 반응기

(57) 요약

본 발명은 한 단부에 유입구(2)를 갖고 다른 단부에 유출구(3)를 갖는 반응 튜브(1)를 포함하고, 반응 튜브(1)의 종축 방향으로 서로로부터 임의의 거리에 위치되고 반응 튜브(1) 내로 연장된 복수의 기체 공급 지점(5)을 갖는 기체 도입 장치(4)를 추가로 포함하는 반응기에서, 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드 및 알릴 할라이드를 포함하는 군으로부터 선택된 알케닐 할라이드를 모노할로실란, 디할로실란 및 트리할로실란을 포함하는 군으로부터 선택된 할로실란과 기체 상 중에서 반응시킴으로써 알케닐할로 실란을 제조하는 방법을 기재한다. 상기 방법을 수행하기 위해서, 모노할로실란, 디할로실란 또는 트리할로실란은 유입구(2)를 통해 반응 튜브(1) 내로 안내되어, 반응 튜브(1)를 통해 유출구(3) 방향으로 유동하며, 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드 또는 알릴 할라이드는 기체 공급 지점(5)을 통해 반응 튜브(1) 내의 기체 스트림에 구간적으로 도입된다. 기재된 방법은 알케닐 할로실란을 높은 수율 및 높은 선택성으로 제조한다. 형성된 그을음(soot)의 양은 종래의 반응기에 비해 상당히 적다. 본 발명은 또한 기체-상 반응을 수행하기 위한 반응기에 관한 것이며, 상기 반응기는 적어도 하기 요소: B) 한 단부에 유입구(2)를 포함하고, C) 다른 단부에 유출구(3)를 포함하는 A) 반응 튜브(1), 및 D) 반응 튜브(1)의 종축 방향으로 서로로부터 임의의 거리에 위치되고 반응 튜브(1) 내로 연장된 복수의 기체 공급 지점(5)을 갖는 기체 도입 장치(4)를 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

*B01J 2219/00051* (2013.01)

*B01J 2219/00123* (2013.01)

*B01J 2219/00162* (2013.01)

*B01J 2219/00164* (2013.01)

*B01J 2219/00166* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

튜브의 한 단부에 유입구(2)가 구비되고 튜브의 다른 단부에 유출구(3)가 구비된 반응 튜브(1)를 포함하고, 반응 튜브(1)의 종축 방향으로 이격되고 반응 튜브(1) 내로 개방된 복수의 기체 공급 지점(5)을 갖는 기체 유입 장치(4)를 가지며, 유출구(3)는 냉각된 생성물(9)을 위한 저장 용기(8) 내로 개방되어 있고, 생성물(9)의 일부가 유출구(3)의 근처로 재순환되어 그 지점에 존재하는 반응 혼합물 내로 주입되도록 하는 라인(10)이 제공되어 있으며, 이는 반응 혼합물의 급속 냉각 및 냉각된 생성물(9)의 형성을 초래하는 것인 반응기에서,

비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드 및 알릴 할라이드의 군으로부터 선택된 알케닐 할라이드를 모노-, 디- 및 트리할로실란의 군으로부터 선택된 할로실란과 기체 상 중에서 반응시킴으로써 알케닐할로실란을 제조하는 방법이며,

여기서 모노-, 디- 또는 트리할로실란이 유입구(2)를 통해 반응 튜브(1) 내로 통과되고 반응 튜브(1)를 통해 유출구(3) 방향으로 유동하고, 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드 또는 알릴 할라이드가 기체 공급 지점(5)을 통해 구간적으로 반응 튜브(1) 내부의 기체 스트림 내로 유동하는 것인 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 사용되는 알케닐 할라이드가 비닐 클로라이드, 비닐 브로마이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 브로마이드, 알릴 클로라이드 또는 알릴 브로마이드이고, 사용되는 할로실란이 디- 또는 트리클로로실란 또는 디- 또는 트리브로모실란인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 사용되는 알케닐 할라이드가 비닐 클로라이드 또는 알릴 클로라이드이고, 사용되는 할로실란이 트리클로로실란인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 모노-, 디- 또는 트리할로실란 만을 유입구(2)에 공급하고, 알케닐 할라이드를 반응 튜브(1)의 길이에 걸쳐 분포된 몇몇 지점에서 반응 튜브(1) 내부에서 유동하는 기체 혼합물 내로 공급하며 유입구(2)로부터 유출구(3)로의 유동 방향으로 도입시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 알케닐 할라이드를 기체 유입 장치(4)에 의해 2 내지 10개의 기체 공급 지점(5)을 통해 관형 반응기의 중앙부 내로 공급하고, 제1 기체 공급 지점(5)과 유입구(2) 간의 거리가 20 mm 내지 1000 mm인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 2개의 기체 공급 지점(5) 간의 거리가 100 mm 내지 2000 mm이고, 기체 공급 지점(5)들이 동일한 거리로 배열된 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 기체 공급 지점(5)에 대한 알케닐 할라이드의 유량을 변경할 수 있는 수단이 기체 유입 장치(4)에 제공된 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 알케닐 할라이드의 유량을 상이한 기체 공급 지점(5) 간에 동등하게 분할하거나, 알케닐 할라이드의 유량을 상이한 기체 공급 지점(5) 간에 요망되는 바에 따라 다르게 하고, 기체 공급 지점(5) 당 선택되는 최소량이 알케닐 할라이드의 유량/( $n \cdot 5$ )이고, 기체 공급 지점(5) 당 선택되는 최대량이 알케닐 할라이드의 유량/( $n \cdot \frac{1}{2}$ )이고, 여기서  $n$ 은 반응기 내의 기체 공급 지점(5)의 총 수이고,  $n$ 은 2 이상인 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 알케닐 할라이드에 대한 모노-, 디- 또는 트리할로실란의 사용비가 1.0 내지 10 mol:mol인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 고온 반응 혼합물을 반응 튜브(1)의 생성물 단부에서 액체 조 생성물로 켄칭(quenching)시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 반응 튜브(1)의 내부의 온도가 400 내지 700℃인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 반응 튜브(1)의 내부의 압력이 1.0 내지 2.0 bar(절대압)인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 기체 공급 지점(5)에 대한 알케닐 할라이드의 성분 유량을 각각 폐쇄 루프 온도 제어 회로를 통해 제어하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 제1 기체 공급 지점(5)으로부터 유출구(3)까지의 반응기 내에서의 반응 혼합물의 체류 시간이 0.5 내지 10초의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

적어도 하기 요소:

A) 반응 튜브(1)로서,

B) 튜브의 한 측면에 유입구(2), 및

C) 튜브의 다른 측면에 유출구(3)

를 갖는 반응 튜브(1), 및

D) 반응 튜브(1)의 종축 방향으로 이격되고 반응 튜브(1) 내로 개방된 복수의 기체 공급 지점(5)을 갖는 기체 유입 장치(4)

가 존재하는 것을 특징으로 하며,

유출구(3)는 냉각된 생성물(9)을 위한 저장 용기(8) 내로 개방되어 있고,

생성물(9)의 일부가 유출구(3)의 근처로 재순환되어 그 지점에 존재하는 반응 혼합물 내로 주입되도록 하는 라인(10)이 제공되어 있으며, 이는 반응 혼합물의 급속 냉각 및 냉각된 생성물(9)의 형성을 초래하는 것인, 기체 상 반응을 위한 반응기.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 기체 공급 지점(5)에 대한 기체의 유량을 변경할 수 있는 수단이 기체 유입 장치(4)에 제공된 것을 특징으로 하는 반응기.

#### 청구항 17

제15항에 있어서, 유입구(2)에 연결된 예열 구역(6)에서, 반응물(7)을 필요한 반응 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 반응기.

## 청구항 18

삭제

## 청구항 19

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 비닐 클로라이드 및 트리클로로실란으로부터 알케닐할로실란, 특히 비닐트리클로로실란을 제조하기 위한 방법 및 그것에 특히 적합한 반응기에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 알케닐할로실란의 산업적인 규모의 제조 방법은 일반적으로 공지되어 있다. 알케닐할로실란의 제조 방법의 대표적인 예로서, 비닐트리클로로실란 (III)의 산업적인 규모의 제조 방법을 본 명세서에서 상세히 기재한다. 이것은 원재료인 비닐 클로라이드 (I) 및 트리클로로실란 (II)으로부터 수행된다. 하기 반응식 1에 따라서, 자유-라디칼 고온 반응에서, 실란 (II)이 비닐 클로라이드 (I)와 조합되고, 염화수소 (IV)가 제거된다.

[0003] <반응식 1>

[0004]  $C_2H_3Cl$  (I) +  $SiHCl_3$  (II)  $\rightarrow$   $C_2H_3SiCl_3$  (III) +  $HCl$  (IV)

[0005] 알케닐할로실란, 예컨대 비닐트리클로로실란 (III), 특히 에스테르화 반응을 통해 화합물 (III)으로부터 제조된 비닐트리알콕시실란의 군은 유기실란 화학에서 중요한 산업적인 중간체 및 최종 생성물이다. 이들은 예를 들어, 플라스틱, 예컨대 PVC, PP 및 PE에서 가교제로서 사용된다.

[0006] 상기에 도시된 주 반응뿐만 아니라, 원치않는 몇몇의 부 반응이 전환 중에 진행된다. 이것의 예에는 하기가 포함된다.

[0007] A) 하기 반응식 2에 따른 사염화규소 (V)의 형성:

[0008] <반응식 2>

[0009]  $SiHCl_3$  (II) +  $HCl$  (IV)  $\rightarrow$   $SiCl_4$  (V) +  $H_2$  (VI)

[0010] B) 하기 반응식 3에 따른 비스(트리클로로실릴)에탄 (VII)의 형성:

[0011] <반응식 3>

[0012]  $SiHCl_3$  (II) +  $C_2H_3SiCl_3$  (III)  $\rightarrow$   $Cl_3Si-C_2H_4SiCl_3$  (VII)

[0013] C) 하기 반응식 4에 따른 그을음(soot) (VIII)의 형성:

[0014] <반응식 4>

[0015]  $C_2H_3Cl$  (I)  $\rightarrow$  2 C (VIII) +  $HCl$  (IV) +  $H_2$  (VI)

[0016] 비닐 클로라이드와 트리클로로실란 간의 자유-라디칼 발열 치환 반응은 전형적으로 400 내지 700°C 범위의 온도 및 1 내지 2 bar(절대압)의 압력의 고온 반응기에서 진행된다. 표준 방법은 회전식 변위체(displacement body)가 장치된 반응기 또는 관형 반응기를 사용하는 것을 특징으로 한다. 그의 예는 EP 0 438 666 A2, DE 199 18 114 A1 및 DE 199 18 115 A1에서 찾아볼 수 있다.

[0017] 기존의 방법은 몇몇 단점을 갖는다. 이는 역혼합(backmixing)의 결과로서 벽 반응을 형성하는 부산물이며, 이것은 예를 들어, 그을음을 형성하고 (반응식 4), 온도 제어를 어렵게 한다.

[0018] 또한, 비닐 클로라이드의 전환율은 최대 80% 범위로만 설정될 수 있는데, 이러한 경우, 비닐트리클로로실란을 기준으로 선택성은 최대 약 86%이다. 80%를 초과하는 전환율에서는, 진행되는 부 반응으로 인해서 선택성이 상당히 낮아진다.



염소를 의미하는 것으로서 이해된다.

- [0036] 본 발명에 따라서 사용되는 비닐 할라이드는 비닐 플루오라이드, 비닐 클로라이드, 비닐 브로마이드 및 비닐 아이오다이드, 또는 그들의 2종 이상의 혼합물이다. 비닐 클로라이드 및/또는 비닐 브로마이드, 가장 바람직하게는 비닐 클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따라서 사용되는 비닐리텐 할라이드는 비닐리텐 플루오라이드, 비닐리텐 클로라이드, 비닐리텐 브로마이드 및 비닐리텐 아이오다이드, 또는 그들의 2종 이상의 혼합물이다. 비닐리텐 클로라이드 및/또는 비닐리텐 브로마이드, 가장 바람직하게는 비닐리텐 클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명에 따라서 사용되는 알릴 할라이드는 알릴 플루오라이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드 및 알릴 아이오다이드, 또는 그들의 2종 이상의 혼합물이다. 알릴 클로라이드 및/또는 알릴 브로마이드, 가장 바람직하게는 알릴 클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명에 따라서 사용되는 모노할로실란은 모노플루오로실란, 모노클로로실란, 모노브로모실란 및 모노아이오도실란, 또는 그들의 2종 이상의 혼합물이다. 모노클로로실란 및/또는 모노브로모실란, 가장 바람직하게는 모노클로로실란을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명에 따라서 사용되는 디할로실란은 화학식  $(\text{Hal}1)(\text{Hal}2)\text{SiH}_2$ 의 화합물이며, 여기서 Hal1 및 Hal2는 각각 독립적으로 플루오린, 염소, 브로민 또는 아이오딘이다. 디할로실란의 예는 디플루오로실란, 디클로로실란, 디브로모실란, 디아이오도실란 또는 혼합된 유형, 예컨대 클로로브로모실란, 플루오로클로로실란 또는 클로로아이오도실란이다. 그의 2종 이상의 혼합물이 또한 포함될 수 있다. Hal1 및 Hal2가 동일한 디할로실란을 사용하는 것이 바람직하다. 디클로로실란 및/또는 디브로모실란, 특히 디클로로실란을 사용하는 것이 매우 특별하게 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 따라서 사용되는 트리할로실란은 화학식  $(\text{Hal}1)(\text{Hal}2)(\text{Hal}3)\text{SiH}$ 의 화합물이고, 여기서 Hal1, Hal2 및 Hal3은 각각 독립적으로 플루오린, 염소, 브로민 또는 아이오딘이다. 트리할로실란의 예는 트리플루오로실란, 트리클로로실란, 트리브로모실란, 트리아이오도실란 또는 혼합된 유형, 예컨대 플루오로클로로브로모실란, 디클로로브로모실란 또는 클로로디브로모실란이다. 이들의 2종 이상의 혼합물이 또한 포함될 수 있다. Hal1, Hal2 및 Hal3이 동일한 트리할로실란을 사용하는 것이 바람직하다. 트리클로로실란 및/또는 트리브로모실란, 특히 트리클로로실란을 사용하는 것이 매우 특별하게 바람직하다.
- [0042] 트리클로로실란과 비닐 클로라이드 또는 트리클로로실란과 알릴 클로라이드를 서로와 반응시키는 것이 매우 특별하게 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 반응기에서, 알케닐 할라이드는 복수의 기체 공급 지점(5)을 통해 유동하는 모노-, 디- 또는 트리할로실란 기체 스트림에 공급된다. 기체 공급 지점(5)은 반응 튜브(1)의 종축 방향으로 이격되어 배열되어, 반응 튜브(1)의 구간들에 기체를 도입시킬 수 있도록 한다. 기체 공급 지점(5)은 바람직하게는 반응 튜브(1)의 중앙부 내로 개방되어, 도입된 기체가 반응 튜브(1)의 종축의 부위에서 구간적으로 도입된다. 그러나, 하나 이상의 기체 공급 지점(5)이 반응 튜브(1)의 종축의 부위의 중앙부 내로 개방되지 않는 변형이 또한 가능하다. 반응기는 낮은 역혼합을 가지며, 반응은 반응기 벽에서 떨어져서 진행되며, 이것은 부산물의 형성을 감소시킨다.
- [0044] 또한, 반응 절차 (= 반응기 내의 몇몇 공급 지점 간의 알케닐 할라이드 스트림의 분할)는 반응기 내에서 최적의 온도 프로파일을 생성하며, 그 결과 알케닐할로실란 목적 생성물을 기준으로 하는 선택성 및 시공간 수율이 특히 이로운 방식으로 증가될 수 있다.
- [0045] EP 0 438 666 A2, DE 199 18 114 A1 및 DE 199 18 115 A1에 기재된 바와 같은 회전식 내부 부품을 회피하는 것이 반응기의 구조를 훨씬 더 단순하게 하고, 유지 보수가 덜 요구되게 한다.
- [0046] 본 발명에 따른 방법에서 모노-, 디- 또는 트리할로실란은 모두 유입구(2)에서 반응 튜브(1)에 공급될 수 있다. 대안적으로, 모노-, 디- 또는 트리할로실란의 임의의 분획은 유입구(2)에서 반응 튜브(1)에 공급될 수 있고, 나머지 분획은 하나 이상의 기체 유입 장치(4)를 통해 반응 튜브(1)의 중앙부에 공급된다.
- [0047] 모노-, 디- 또는 트리할로실란 만을 유입구(2)에 공급하고, 알케닐 할라이드를 반응 튜브(1)의 길이에 걸쳐 분포된 몇몇 지점에서 반응 튜브(1) 내부에서 유동하는 기체 혼합물 내로 공급하는 방법이 바람직하다. 알케닐 할라이드를 특히 주 유동 방향으로 도입시킨다.
- [0048] 기체 유입 장치(4)는 알케닐 할라이드를 위한 기체 공급 지점(5)을 반응 튜브(1)에 제공한다. 기체 공급 지점

(5)의 수는 다양한 범위에 걸쳐서 달라질 수 있다. 전형적으로, 2 내지 10개의 기체 공급 지점(5), 바람직하게는 3 내지 6개의 기체 공급 지점(5)이 제공된다.

- [0049] 2개의 기체 공급 지점(5) 간의 거리는 마찬가지로 다양한 범위 내에서 달라질 수 있다. 전형적으로, 이 거리는 100 mm 내지 2000 mm이다. 기체 공급 지점(5)들은 바람직하게는 동일한 거리로 배열되지만, 임의의 다른 배열이 또한 선택될 수 있다.
- [0050] 알케닐 할라이드는 일반적으로 모노-, 디- 또는 트리할로실란이 공급된 후에 반응기에 공급된다. 전형적으로, 제1 기체 공급 지점(5)과 유입구(2) 간의 거리는 20 mm 내지 1000 mm이다.
- [0051] 기체 공급 지점(5)에서 알케닐 할라이드의 유량을 변경함으로써, 반응 진행을 제어할 수 있다. 따라서, 바람직하게는, 기체 공급 지점(5)에 대한 알케닐 할라이드의 유량을 변경할 수 있는 수단이 기체 유입 장치(4)에 제공된다.
- [0052] 바람직하게는, 알케닐 할라이드의 유량을 상이한 기체 공급 지점(5) 간에 동등하게 분할하고; 대안적으로는, 알케닐 할라이드의 유량을 상이한 기체 공급 지점(5) 간에 요망되는 바에 따라 다르게 할 수 있다. 바람직하게는, 알케닐 할라이드의 유량/( $n \cdot 5$ )을 기체 공급 지점(5) 당 최소량으로서 선택하고, 알케닐 할라이드의 유량/( $n \cdot \frac{1}{2}$ )을 기체 공급 지점(5) 당 최대로 선택한다. 이러한 내용에서,  $n$ 은 반응기 내의 기체 공급 지점(5)의 총 수이고;  $n$ 은 적합하게는 2 이상이고, 바람직하게는 3 내지 15, 보다 바람직하게는 4 내지 13이고, 보다 더 바람직하게는 5 내지 12, 특히 또한 6, 7, 8, 9, 10 및 11이다.
- [0053] 알케닐 할라이드에 대한 모노-, 디- 또는 트리할로실란의 사용비를 통해 마찬가지로 반응을 제어할 수 있다. 알케닐 할라이드에 대한 모노-, 디- 또는 트리할로실란의 사용비는 1.0 내지 10 mol:mol, 바람직하게는 2.0 내지 4.0 mol:mol이다.
- [0054] 반응 튜브(1)의 단부에서, 모노-, 디- 또는 트리할로실란과 알케닐 할라이드의 반응이 실질적으로 완결된다. 생성물-함유 반응 혼합물은 유출구(3)를 통해 반응 튜브(1)로부터 방출되고, 추가 작동, 예를 들어 반응 혼합물로부터의 알케닐할로실란 생성물의 분리 공정에 보내질 수 있다.
- [0055] 바람직하게는, 고온 반응 혼합물은 반응 튜브(1)의 생성물 단부에서 켄칭된다. 이것은 바람직하게는 반응 튜브(1)의 생성물 단부에서 고온 반응 혼합물 내로 주입되는 액체 조 생성물에 의해서 바람직하게 수행될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 방법에서, 반응 온도는 다양한 범위 내에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 반응 튜브(1)의 내부 온도 (= 반응 온도)는 400 내지 700°C, 보다 바람직하게는 500 내지 650°C이다.
- [0057] 본 발명에 따른 방법에서, 반응 압력은 마찬가지로 다양한 범위 내에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 반응 튜브(1)의 내부 압력 (= 반응 압력)은 1.0 내지 2.0 bar(절대압), 보다 바람직하게는 1.0 내지 1.5 bar(절대압)이다.
- [0058] 반응 진행은 첨가되는 반응물의 양에 의해서 제어될 수 있다. 바람직하게는, 공급 지점에서 알케닐 할라이드의 성분 유량은 제어되는 방식으로 설정된다. 제어는 기체 공급 지점(5)에서 폐쇄 루프 온도 제어 회로에 의해서 수행될 수 있다.
- [0059] 반응기 내에서 혼합물의 체류 시간은 마찬가지로 다양한 범위에 걸쳐서 달라질 수 있다. 전형적으로 반응기 내에서 반응 혼합물의 제1 기체 공급 지점(5)에서 유출구(3)까지의 체류 시간은 0.5 내지 10초, 바람직하게는 1.5 내지 4초 범위로 달라진다.
- [0060] 본 발명은 또한 기체 상 반응의 성능, 특히 알케닐할로실란을 제조하는 상기에 기재된 방법의 성능에 적합한 관형 반응기에 관한 것이다.
- [0061] 본 발명의 반응기는 적어도 하기 요소:
- [0062] A) 반응 튜브(1)로서,
- [0063] B) 튜브의 한 측면에 유입구(2), 및
- [0064] C) 튜브의 다른 측면에 유출구(3)
- [0065] 를 갖는 반응 튜브(1), 및
- [0066] D) 반응 튜브(1)의 종축 방향으로 이격되고 반응 튜브(1) 내로 개방된 복수의 기체 공급 지점(5)을 갖는 기체

유입 장치(4)

[0067] 가 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0068] 반응 튜브(1) 내로 개방되어 있는 몇몇 기체 공급 지점(5)을 통해 구간적으로 반응물을 주입하는 것은 구간적 반응 절차를 제공하여, 본 발명의 반응기는 또한 단계식 반응기로서 지칭될 수 있다.

[0069] 반응 튜브(1) 및 기체 유입 장치(4) 모두를 제조하는 재료는 고온에 안정하다. 이러한 재료에는 제1철(ferrous) 합금, 예를 들어, 합금 성분으로서 철, 크로뮴, 니켈 및/또는 티타늄뿐만 아니라, 및/또는 몰리브덴을 함유하는 스케일-저항성(scale-resistant) 강철이 포함된다.

[0070] 알케닐 할라이드와 모노-, 디- 또는 트리할로실란의 반응에 의해서 알케닐할로실란을 제조하기 위한 반응기는 수평으로, 수직으로 또한 다르게 비스듬하게 배열될 수 있다. 반응기가 장착된 방식은 반응기 유닛의 알케닐할로실란 수율에 영향을 미치지 않는다. 그러나, 수직으로 배열된 반응기의 수명(service life)이 수평 위치에서 작동되는 반응기의 수명보다 훨씬 더 길다는 것을 발견하였다.

[0071] 반응기, 즉, 외부 반응 튜브(1)는 다양한 매우 다양한 상이한 방식으로 가열될 수 있다. 가장 빈번하게 사용되는 방법은 반응 튜브(1)의 외면을 직접 전기 가열하는 것을 포함한다. 다른 형태의 가열은 개재(intervening) 매질, 예를 들어 액체 납(lead)에 의해서 외부 튜브를 가열하는 것을 포함한다. 기체 화염 또는 적외선 방사선에 의해서 외부 튜브를 가열하는 것이 또한 가능하다. 반응기가 가열되는 방식은 반응기의 단면적 단위 당 성취될 수 있는 전환율에 단지 미미한 효과를 갖는다.

[0072] 유입구(2)에 연결된 예열 구역(6)에서, 반응물(7)이 반응 튜브(1)의 내부에서 필요한 반응 온도로 가열되는 반응기가 바람직하다.

[0073] 출구(3)가 냉각된 생성물(9)을 위한 저장 용기(8) 내로 개방되어 있는 반응기가 바람직하다.

[0074] 이러한 반응기 변형에서, 바람직하게는 생성물(9)의 일부가 유출구(3)의 근처로 재순환되어 그 지점에 존재하는 반응 혼합물 내로 주입되도록 하는 라인(10)이 제공되고, 이는 반응 혼합물의 급속 냉각 및 냉각된 생성물(9)의 형성을 초래한다.

[0075] 도 1은 본 발명에 따른 방법 및 본 발명에 따른 반응기를 기재한다. 이것은 반응물(7), 예를 들어 트리클로로실란을 위한 유입구(2)가 좌측에 구비된 반응 튜브(1)를 도시한다. 유입구(2)에 연결된 예열 구역(6)에서, 반응물(7)이 필요한 반응 온도로 가열된다. 기체 유입 장치(4)에 의해서 공급되는 몇몇 기체 공급 지점(5)은 반응 튜브(1) 내로 개방되어 있다. 이러한 기체 공급 지점(5) 각각의 개구부는 튜브 단면의 중앙부에 존재한다. 기체 공급 지점(5)을 통해, 추가의 반응물 (11), 예를 들어 비닐 클로라이드가 반응 튜브(1) 내부의 반응 혼합물로 구간적으로 주입된다. 반응 튜브(1)는 반응 혼합물을 위한 유출구(3)가 우측에 존재한다. 이러한 유출구(3)는 냉각된 생성물(9)을 위한 저장 용기(8) 내로 개방되어 있다. 생성물(9)의 일부는 펌프(12)의 작용 하에 라인(10)을 통해 유출구(3)의 근처로 재순환되어, 그 지점에 존재하는 반응 혼합물 내로 주입된다. 이는 반응 혼합물의 급속 냉각 및 냉각된 생성물(9)의 형성을 초래한다. 이어서, 이는 유출구(3)를 통해 저장 용기(8)로 통과된다.

[0076] 하기 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하는 것이며, 이것에 의해서 제한하려는 의도가 아니다.

[0077] 비닐 클로라이드를 단계식 반응기 (직경 200 mm, 길이 6000 mm) 내에서 트리클로로실란과 반응시켜서 비닐트리클로로실란을 제공하였다. 트리클로로실란 반응물을 예열 구역에서 400℃로 예열하였다. 반응기의 상부에는 트리클로로실란을 위한 공급부가 존재하였다. 비닐 클로라이드를 관형 반응기 축의 중앙부에 각각 분포된 몇몇 공급 지점을 통해 마찬가지로 기체 및 예열된 형태로 주입하였다. 공급 지점에서 비닐 클로라이드의 출구에서, 비닐 클로라이드는 트리클로로실란에 의해서 둘러싸이고, 이어서, 비닐트리클로로실란을 제공하기 위한 반응이 짧은 반응 구역에서 진행되며, 이롭지 않은 벽 반응이 방지된다. 공급된 트리클로로실란이 과량으로 공급되고, 따라서 비닐 클로라이드 공급 지점에서 완전히 소모되지 않는다. 그 결과는 비닐 클로라이드 공급 지점에서 트리클로로실란과 비닐 클로라이드 간의 순수한 기체 상 반응이다. 예를 들어, 그을음을 형성하는 수율-감소 벽 반응이 방지되었다.

[0078] 비닐 클로라이드를 고온 트리클로로실란 스트림에 구간적으로 공급하면서, 반응을 기재된 단계식 반응기 내에서 연속식으로 진행하였다.

[0079] 반응기는 원칙적으로 저-역혼합 관형 반응기로서 간주될 수 있다. 몇몇 공급 지점 간의 비닐 클로라이드 스트

림의 분포에 의해서, 반응기 내에서 온도 체제를 최적화할 수 있다. 반응기의 단부에서, 액체 조 생성물을 사용하여 고온 반응 기체를 켜치시켰고, 이것은 사업화규모 (V)를 제공하는 추가 반응을 매우 실질적으로 억제한다.

실시에에서, 트리클로로실란 650 kg/h를 반응기 유입구에서 400℃에서 공급하였다. 반응기의 제1 부분에서, 트리클로로실란 스트림을 약 550℃로 추가로 가열하였다. 비닐 클로라이드의 제1 분획 (25 kg/h)을  $z = 800\text{mm}$  (= 반응기의 좌측으로부터 측정된 거리)에서 고온 트리클로로실란 스트림에 공급하였다. 1000 mm의 거리에 추가의 3개의 비닐 클로라이드 공급부가 이어지며, 이들 각각에서 비닐 클로라이드 25 kg/h를 또한 공급하였다. 제4 및 마지막 공급 지점을 1000 mm 지나서, 고온 반응 기체를 액체 조 생성물을 사용하여 약 40℃로 켄칭시켰다. 비닐 클로라이드 전환율은 86%였고; 선택성은 95%였다.

사용된 반응기는 직경이 200 mm였고, 길이가 6000 mm였다. 반응기 유출구에서 반응 혼합물의 하기 질량 유량이 관찰되었다:

비닐 클로라이드 = 14.0 kg/h                      트리클로로실란 = 447.9 kg/h

비닐트리클로로실란 = 211.1 kg/h      염화수소 = 47.6 kg/h

사업화규모 = 17.4 kg/h
 고온 비등물/추가 2차 성분  
= 11.8 kg/h

따라서, 이러한 반응기는 비닐트리클로로실란의 매달 생성물 산출량이 152 t이었고, 시공간 수율이 1120 kg/(m<sup>3</sup>\*h)였다. 선행 기술 반응기를 사용한 상기에 기재된 비교 실시예에서 보다 더 높은 시공간 수율이 성취되었고, 사용된 단계식 반응기의 비닐트리클로로실란 선택성 (95%)도 마찬가지로 비교 실시예보다 높았다. 더 높은 비닐트리클로로실란 선택성은 사염화규소 부산물 및 고온 비등물 또는 추가 2차 성분의 발생이 감소됨으로써 성취되었다.

본 발명에 따른 방법 및 본 발명에 따른 "단계식 반응기" 유형의 반응기의 이점은 비닐트리클로로실란 목적 생성물을 기준으로 개선된 선택성 및 개선된 시공간 수율임을 발견하였으며, 그 이유는 트리클로로실란 스트림으로의 둘러싸임이 벽 반응을 선택적으로 방지하기 때문이다. 더욱이, 낮은 수준의 부산물, 예를 들어 사염화규소, 그을음 및 1,2-비스(트리클로로실릴)에탄이 해당 반응 시스템에서 형성되기 때문에, 반응기는 낮은 역혼합을 갖는다고 설명될 수 있다. 또한, 비닐 클로라이드를 구간적으로 공급하는 것은 최적의 온도 프로파일을 수립하고, 그 결과, 특히 사염화규소 (V)를 제공하는 부 반응 (2)이 최소화된다.

벽 반응이 트리클로로실란으로의 플랭킹(flanking)을 통해 매우 실질적으로 방지되기 때문에, 그을음의 형성이 최소화되고, 반응기의 세척 작업을 위한 간격이 연장된다. 본 발명에 따라서 사용되는 단계식 반응기는 상당히 증가된 비닐 클로라이드 전환율 및 비닐 클로라이드 처리량으로 작동될 수 있는데, 그 이유는 이것이 낮은 역혼합으로 작동하기 때문이다. 이것은 종래에 사용된 반응물에 비해서 비닐트리클로로실란의 시공간 수율을 증가시킨다. 비닐 클로라이드 공급 지점의 수의 최적화 및 공급되는 비닐 클로라이드의 양의 최적화를 통해, 비닐 트리클로로실란을 기준으로 하는 선택성을 최대화시키도록 온도 프로파일이 최적화될 수 있다. 이상적으로는, 공급 지점에서 성분 비닐 클로라이드 유량을 꽤해 루프 온도 제어 회로를 통해 제어한다. 또한, 비닐 클로라이드를 위한 공급 지점은 바람직하게는 90° 각도로 제공되어, 비닐 클로라이드가 유동 방향으로 도입된다.

