



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월14일

(11) 등록번호 10-1857480

(24) 등록일자 2018년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 7/02 (2006.01) C01B 33/107 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7018671

(22) 출원일자(국제) 2011년12월13일

심사청구일자 2016년11월09일

(85) 번역문제출일자 2013년07월16일

(65) 공개번호 10-2013-0132920

(43) 공개일자 2013년12월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/064544

(87) 국제공개번호 WO 2012/082686

국제공개일자 2012년06월21일

(30) 우선권주장

61/424,118 2010년12월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP51023226 A*

US19623057686 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 실리콘즈 코포레이션

미국 미시간 미들랜드 웨스트 잘즈부르크 로드
2200 (우:48686)

(72) 발명자

베르거, 스테파니

미국 40014 켄터키 크레스트우드 아파트먼트
에프4 채리 레인 5911

캣솔리스, 디미트리스

미국 48642 미시간 미들랜드 와일드플라워 써클
5810

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 트라이할로실란의 제조 방법

(57) 요 약

(i) Re, (ii) Re와, Pd, Ru, Mn, Cu, 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iii) Ir과, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iv) Mn, (v) Mn과 Rh를 포함하는 혼합물, (vi) Ag, (vii) Mg, 및 (viii) Rh로부터 선택되는 금속을 포함하는 촉매의 존재 하에, 300 내지 800°C에서 [화학식 I] $RSiX_3$ (여기서, R은 C_1-C_{10} 하이드로카르빌이고 각각의 X는 독립적으로 할로인)에 따른 유기트라이할로실란을 수소와 접촉 - 유기트라이할로실란 대 수소의 몰 비는 0.009:1 내지 1:2300임 - 시커 트라이할로실란을 형성하는 단계를 포함하는 트라이할로실란의 제조 방법.

(72) 발명자

라르센, 로버트, 토마스

미국 48642 미시간 미들랜드 모닝 다운 드라이브
2437

맥러플린, 매튜, 제이.

미국 48642 미시간 미들랜드 이스트 휠러 스트리트
2311

필라이, 윤니크리시난, 알.

미국 41091 켄터키 유니온 위틀시 드라이브 10076

와인랜드, 조나단, 테이비드

미국 40006 켄터키 베드포드 알.디. 켄델 로드 290

명세서

청구범위

청구항 1

(i) Re, (ii) Re와, Pd, Ru, Mn, Cu 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iv) Mn, (v) Mn과 Rh를 포함하는 혼합물, (vi) Ag, 및 (vii) Mg로부터 선택되는 금속을 포함하는 촉매의 존재 하에, 300 내지 800°C에서,

하기 화학식 I:

[화학식 I]

$RSiX_3$

(여기서, R은 C_1-C_{10} 하이드로카르빌이고 각각의 X는 독립적으로 할로인)에 따른 유기트라이할로실란을 수소와 접촉 - 유기트라이할로실란 대 수소의 몰 비는 0.009:1 내지 1:2300임 - 시켜, 화학식 $HSiX_3$ (여기서, X는 상기에 정의된 바와 같음)의 트라이할로실란을 형성하는 단계를 포함하는 트라이할로실란의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매의 존재 하에 수소와 유기트라이할로실란을 접촉시키는 단계 전에 촉매를 활성화시키는 단계, 촉매의 존재 하에 수소와 유기트라이할로실란을 접촉시키는 단계 후에 촉매를 재생하는 단계, 및 트라이할로실란을 회수하는 단계로부터 선택되는 하나 이상의 부가적인 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R은 C_1-C_{10} 알킬이고 각각의 X는 클로로인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 접촉은 (제이지 압력으로) 0 킬로파스칼 초과 내지 2,900 킬로파스칼의 반응 압력에서 행해지고/행해지거나, 접촉은 섭씨 500도 내지 700도 (500 내지 700°C)에서 행해지는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 접촉은 유기실란 및 수소와 접촉하는 접촉부를 갖는 반응기에서 수행되며, 접촉부는 철 함량이 20 중량% 미만인 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 생성되는 트라이할로실란은 고순도 폴리실리콘을 제조하는 데 사용되거나 또는 폴리실록산을 생성하는 데 사용되는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 없음

[0003] 본 발명은, (i) Re, (ii) Re와, Pd, Ru, Mn, Cu 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iii) Ir과, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iv) Mn, (v) Mn과 Rh를 포함하는 혼합물, (vi) Ag, (vii) Mg, 및 (viii) Rh로부터 선택되는 금속을 포함하는 촉매의 존재 하에 300 내지 800 °C에서 유기트라이 할로실란을 수소와 접촉시켜 트라이 할로실란을 형성함으로써 트라이 할로실란을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 수많은 트라이 할로실란 제조 방법이 개시되어 있다. 예를 들어, 염화수소와 0가 규소의 반응이 개시되어 있다. 또한, 트라이 클로로실란은, 사염화규소, 수소 및 염화수소를 600 °C에서 0가 규소 위로 통과시켜 생성되어 왔다. 추가로, 트라이 클로로실란은 제1 단계에서 수소 및 사염화규소를 규소 입자 위로 통과시키고, 제1 단계로부터의 유출물에 염화수소를 첨가하고, 이어서, 제2 단계에서 선택적으로 촉매 (즉, CuCl)를 함유하는 더 많은 규소 입

자 위로 유출물 및 염화수소를 통과시켜 생성되어 왔다. 마지막으로, 트라이클로로실란은, 균질하게 분포된 규화구리를 함유하는 0가 규소 위로 수소, 사염화규소 및 염화수소를 통과시켜 생성되어 왔다.

[0005] 본 기술 분야에 트라이클로로실란의 제조 방법이 개시되어 있으나, 이들 방법은 일부 제한점을 갖는다. 예를 들어, 다수의 이러한 공정은 0가 규소를 이용한다. 전형적으로 0가 규소는 이산화규소의 고도의 에너지-집약적인 열탄소 환원(carbothermic reduction)에 의해 생성되기 때문에, 이를 직접적으로 사용하는 것은 이들 공정에 비용을 추가한다.

[0006] 그러므로, 0가 규소의 직접적인 사용을 피하는, 더욱 경제적인 트라이할로실란 제조 방법이 요구된다.

발명의 내용

[0007] 간단한 요약이 본 명세서에 참고로 포함된다. 본 발명은, (i) Re, (ii) Re와, Pd, Ru, Mn, Cu, 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iii) Ir과, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iv) Mn, (v) Mn과 Rh를 포함하는 혼합물, (vi) Ag, (vii) Mg, 및 (viii) Rh로부터 선택되는 금속을 포함하는 촉매의 존재 하에, 300 내지 800°C에서, [화학식 I] $RSiX_3$ (여기서, R은 C_1-C_{10} 하이드로카르빌이고 각각의 X는 독립적으로 할로임)에 따른 유기트라이할로실란을 수소와 접촉 - 여기서, 유기트라이할로실란 대 수소의 몰 비는 0.009:1 내지 1:2300임 - 시켜 화학식 $HSiX_3$ (여기서, X는 상기에 정의된 바와 같음)의 트라이할로실란을 형성하는 단계를 포함하는 트라이할로실란의 제조 방법에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 방법은 트라이할로실란을 제조하는 데에 0가 규소를 직접적으로 사용하지 않기 때문에, 트라이할로실란을 제조하기 위한 본 기술 분야의 다른 방법들보다 본 방법은 더욱 경제적이고 에너지가 덜 필요할 수 있다.

[0009] 본 발명의 방법에 따라 생성된 트라이할로실란은 태양 전지 또는 전자 칩에 사용되는 고순도 폴리실리콘, 즉, 고순도 다결정 규소를 제조하는 데 사용될 수 있거나, 또는 공지의 공정에서 가수분해되어 폴리실록산을 생성할 수 있는데, 이는 다수의 산업 및 응용에서 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 간단한 요약이 본 명세서에 참고로 포함된다. 일부 실시 형태에서 본 방법은, (i) Re, (ii) Re와, Pd, Ru, Mn, Cu, 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iii) Ir과, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iv) Mn, (v) Mn과 Rh를 포함하는 혼합물, (vi) Ag, 및 (vii) Mg로부터 선택되는 금속을 포함하는 촉매의 존재 하에, 300 내지 800°C에서, [화학식 I] $RSiX_3$ (여기서, R은 C_1-C_{10} 하이드로카르빌이고 각각의 X는 독립적으로 할로임)에 따른 유기트라이할로실란을 수소와 접촉 - 여기서, 유기트라이할로실란 대 수소의 몰 비는 1:3 내지 1:2300 임 - 시켜 트라이할로실란을 형성하는 단계를 포함하는 트라이할로실란의 제조 방법일 수 있다. 트라이할로실란은 화학식 $HSiX_3$ (여기서, X는 상기에 정의된 바와 같음)을 가질 수 있다. 본 명세서에서 각각의 모든 예는 비제한적이다.

[0011] 본 방법은 접촉 단계에서, 화학식 H_2SiX_2 (여기서, X는 트라이할로실란에 대해 정의된 바와 같음)를 갖는 다이할로실란을 제조하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 본 방법은 접촉 단계에서, 화학식 H_3SiX (여기서, X는 트라이할로실란에 대해 정의된 바와 같음)를 갖는 모노할로실란을 제조하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 본 방법은 접촉 단계에서 부산물로서, 화학식 SiX_4 (여기서, X는 트라이할로실란에 대해 정의된 바와 같음)를 갖는 테트라할로실란을 제조하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 트라이할로실란을 제조하는, 대안적으로 트라이할로실란과 다이할로실란을 제조하는 접촉 단계는 이후에 기재된 바와 같이 희석 기체 (즉, 불활성 기체, 예를 들어 질소 기체)로 수소를 희석하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 본 방법은 트라이할로실란 및 다이할로실란을 제조하는 데 대한 합계 선택성이, 접촉 단계에서 본 방법에 의해 제조되는 모든 실란의 총 중량을 기준으로, 50 중량% 이상 (트라이할로실란의 중량% + 다이할로실란의 중량%의 합)인 것을 특징으로 할 수 있다. 사용되는 특정 촉매, 반응 조건, 반응기 재료, 및 체류 시간에 따라, 제조되는 실란은 트라이할로실란과, 선택적으로 다이할로실란, 모노할로실란, 테트라할로실란, 화학식 $RHSiX_2$ 의 실란, 화학식 RH_2SiX 의 실란, 및 화학식 RH_3Si 의 실란 중 임의 하나 이상일 수 있다. 대안적으로, 제조되는 실란은 트라이할로실란, 다이할로실란, 및 테트라할로실란; 대안적으로 트라이할로실란 및 다이할로실란; 대안적으로 트라이할로실란 및 모노할로실란; 대안적으로 트라이할로실란을 포함할 수 있다. 제조되는 실란은 화학식 $RHSiX_2$ 의 실란을 추가로 포함할 수 있다. 전술한 총 SiH 선택성에서, R은 메틸 (Me)일 수 있고 X는 클로로일 수 있다.

[0012] 유기트라이 할로실란은

[0013] [화학식 I]

[0014] RSiX_3

[0015] (여기서, R은 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 하이드로카르빌이고, 각각의 X는 독립적으로 할로임)에 따른다. 각각의 할로, 즉, 할로겐 원자는, 독립적으로 클로로, 브로모, 플루오로, 또는 요오도이다. 각각의 X는 클로로, 즉, 염소 원자일 수 있다.

[0016] R로 나타내어지는 하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 6개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 4개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 3개의 탄소 원자, 대안적으로 1 개의 탄소 원자를 갖는다. 3개 이상의 탄소 원자를 함유하는 비환형 하이드로카르빌 기는 분지형 또는 비분지형 구조를 가질 수 있다. 하이드로카르빌 기의 예에는 알킬, 예를 들어, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 테실; 사이클로알킬, 예를 들어, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실; 아릴, 예를 들어, 페닐 및 나프틸; 알크아릴, 예를 들어, 톨릴 및 자일릴; 아르알킬, 예를 들어, 벤질 및 페네틸; 알케닐, 예를 들어, 비닐, 알릴, 및 프로페닐; 아르알케닐, 예를 들어, 스티릴 및 신나밀; 및 알키닐, 예를 들어, 에티닐 및 프로이닐이 포함된다.

[0017] 유기트라이 할로실란의 예에는 $(\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬)트라이클로로실란, $(\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬)트라이클로로실란, $(\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬)트라이클로로실란, $(\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬)트라이클로로실란, 메틸트라이클로로실란 (CH_3SiCl_3), 메틸트라이브로모실란, 메틸트라이플루오로실란, 메틸트라이요오도실란, 에틸트라이클로로실란, 에틸트라이브로모실란, 에틸트라이플루오로실란, 에틸트라이요오도실란, 프로필트라이클로로실란, 프로필트라이브로모실란, 프로필트라이플루오로실란, 프로필트라이요오도실란, 부틸트라이클로로실란, 부틸트라이브로모실란, 부틸트라이플루오로실란, 부틸트라이요오도실란, 페닐트라이클로로실란, 페닐트라이브로모실란, 페닐트라이플루오로실란, 페닐트라이요오도실란. 벤질트라이클로로실란, 벤질트라이브로모실란, 벤질트라이플루오로실란, 및 벤질트라이요오도실란이 포함된다. 일 실시 형태에서, 유기트라이 할로실란은 메틸트라이클로로실란이다. 유기트라이 할로실란은 2종 이상의 상이한 유기트라이 할로실란의 혼합물, 예를 들어, CH_3SiCl_3 과 CH_3SiBr_3 , 또는 CH_3SiCl_3 과 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, 또는 CH_3SiCl_3 과 $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{Br}$, 또는 CH_3SiCl_3 과 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiBr}_3$ 을 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다.

[0018] 유기트라이 할로실란의 제조 방법은 본 기술 분야에 공지되어 있다. 다수의 이러한 화합물은 구매 가능하다.

[0019] 촉매는 (i) Re, (ii) Re와, Pd, Ru, Mn, Cu, 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iii) Ir과, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iv) Mn, (v) Mn과 Rh를 포함하는 혼합물, (vi) Ag, (vii) Mg, 및 (viii) Rh로부터 선택되는 금속을 포함한다. 대안적으로, 촉매는 (i) Re, (ii) Re와, Pd, Ru, Mn, Cu, 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iii) Ir과, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 혼합물, (iv) Mn, (v) Mn과 Rh를 포함하는 혼합물, (vi) Ag, 및 (vii) Mg로부터 선택되는 금속을 포함한다. 촉매 금속은: (i), (iv), (vi), 및 (vii); 대안적으로 (ii), (iii), 및 (v); 대안적으로 (i); 대안적으로 (ii); 대안적으로 (iii); 대안적으로 (iv); 대안적으로 (v); 대안적으로 (vi); 대안적으로 (vii)로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 촉매 금속은: (ii), (iii), (v), 및 (viii); 대안적으로 (ii), (iii), 및 (viii); 대안적으로 (ii), (v), 및 (viii); 대안적으로 (iii), (v), 및 (viii); 대안적으로 (ii) 및 (viii); 대안적으로 (iii) 및 (viii); 대안적으로 (v) 및 (viii); 대안적으로 (viii)로부터 선택될 수 있다.

[0020] (ii), (iii), 및 (v)에서의 혼합물은 각각, 혼합물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.1% (w/w) 내지 100% (w/w) 미만, 대안적으로 50% (w/w) 내지 100% (w/w) 미만, 대안적으로, 70% (w/w) 내지 100% (w/w) 미만, 대안적으로, 80% (w/w) 내지 99.9% (w/w)의 Re, Ir, 또는 Mn을 포함하며, 나머지는 (ii), (iii), 및 (v)에서 상기에 기재된 혼합물의 다른 원소들 중 적어도 하나이다.

[0021] 촉매는 지지체를 추가로 포함할 수 있다. 지지체의 예에는 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 및 규소의 산화물; 활성탄; 탄소 나노튜브; 플러렌; 그래핀 및 기타 탄소 동소체 형태가 포함된다. 일 실시 형태에서, 지지체는 활성탄이다. 예를 들어, 촉매는 활성탄상 Re; 활성탄상 Re 및 Pd; 활성탄상 Rh 및 Re; 활성탄상 Ru 및 Re; 활성

탄상 Mn 및 Re; 활성탄상 Re 및 Cu; 활성탄상 Ag; 활성탄상 Mn 및 Rh; 활성탄상 Mg; 활성탄상 Rh 및 Ir; 활성탄상 Ir 및 Pd; 또는 활성탄상 Rh를 포함할 수 있다. 촉매는 바로 앞서 기술한 촉매 중 어느 하나일 수 있다. 임의의 촉매, 예를 들어, 활성탄상 Rh가 HSiX_3 (예를 들어, HSiCl_3)을, 상응하는 RHSiX_2 (예를 들어, $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$)의 양보다 더 많은 양 (예를 들어, $\geq 2x$ (w/w), 대안적으로 $\geq 4x$ (w/w), 대안적으로 $\geq 10x$ (w/w))으로 산출하도록 하는 반응 온도 및 압력의 조건 하에서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서 촉매는 RHSiX_2 를 산출하지 않으면서 HSiX_3 을 산출한다. 바로 앞서 기술한 지지된 다금속 촉매 (ii), (iii), 또는 (v)에서, 2종 이상의 금속 각각은 활성탄 상에 있을 수 있다. 게다가, 다금속 촉매는 2종 이상의 금속 중 첫번째로 열거된 것의 w/w % 가, 2종 이상의 금속 중 두번째로 열거된 것의 w/w %와 비교하여, 더 클 수 있다.

[0022] 촉매가 지지체를 포함하는 경우, 촉매는 지지체와 금속 또는 혼합물의 합계 중량을 기준으로, 0.1% (w/w) 내지 100% (w/w) 미만, 대안적으로 0.1% (w/w) 내지 50% (w/w), 대안적으로 0.1% (w/w) 내지 35% (w/w)의 금속 또는 금속 혼합물을 포함한다.

[0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "금속"은 0가 금속, 금속 화합물, 또는 0가 금속과 금속 화합물의 조합을 지칭한다. 금속의 산화수는, 예를 들어, 0으로부터 원소주기율표에서의 금속의 족 번호와 동일한 산화수까지, 다양할 수 있다. 일 실시 형태에서, 금속의 산화수는 0이다.

[0024] 촉매는 덩어리(lump), 과립, 박편(flake), 및 분말을 포함하는 다양한 물리적 형태를 가질 수 있다.

[0025] 비지지 촉매(unsupported catalyst)의 예에는 Re, Re와 Pd, Re와 Ru, Re와 Mn, Re와 Cu, Re와 Rh, Ir과 Pd, Ir과 Rh, Mn, Mn과 Rh, Ag, Mg, 및 Rh가 포함되며, 여기서, Mg를 제외한 각각의 금속은, 산화수가 0이고 Mg는 산화수가 +2이다. 즉, Mg는 Mg(II)이다.

[0026] 지지 촉매의 예에는 활성탄 지지체 상의, 상기에 기재된 비지지 촉매의 금속(들)이 포함된다.

[0027] 비지지 및 지지 촉매는 본 기술 분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 비지지 촉매를 제조하기 위하여, 0가 금속들을 혼합하여 촉매를 형성할 수 있다. 예를 들어, 0가 Re 및 Pd를 혼합하여 비지지 촉매를 형성할 수 있다. 대안적으로, 할라이드, 아세테이트, 니트레이트, 및 카르복실레이트 염을 포함하는 금속 염을 원하는 조합 및 비율로 혼합한 다음, 승온에서, 전형적으로 대략 500°C에서 수소를 사용하여 환원시킬 수 있다. 한 가지 그러한 환원 공정이 지지 촉매를 제조하는 데 대해 하기에 기재되어 있다.

[0028] 지지 촉매는 금속 염, 예를 들어, 레늄 클로라이드, 또는 2종 이상의 상이한 금속의 용해성 염, 예를 들어, 레늄 클로라이드와 팔라듐 클로라이드를 용매, 예를 들어 물 또는 산에 용해하고, 이러한 금속 염 용액을 지지체에 적용하고, 지지체의 표면 상에서 염을 환원시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, ReCl_3 을 물 또는 염산에 용해하고 활성탄과 혼합할 수 있다. 이어서, 여분의 ReCl_3 용액을 제거하고, 활성탄- ReCl_3 혼합물을 건조할 수 있다. 이어서, ReCl_3 을 고온, 전형적으로 약 500°C에서 수소를 사용하여 활성탄 상에서 환원시켜 지지 레늄 촉매를 얻을 수 있다. 일련의 첨가와 환원, 및 염들의 다단계 첨가와 후속적인 환원을 또한 수행하여 지지 촉매를 제조할 수 있다. 지지 다금속 촉매는 2종 이상의 금속의 각각이, 동일한 지지체의 동일한 입자를 포함하는, 동일한 지지체 상에 침착되어 있을 수 있다. 2종 이상의 금속은 동시에 또는 순차적으로 침착될 수 있으며, 각각의 침착 후에는 건조 단계가 사용된다. 추가로 또는 대안적으로, 개별 지지체 상에서 개별 금속을 개별적으로 환원시킨 다음, 개별적으로 지지된 금속들을 혼합하여 지지 다금속 촉매를 형성함으로써, 지지 다금속 촉매를 제조할 수 있는 것으로 생각된다. 지지 촉매를 제조하는 방법은 또한 하기 실시예 섹션에 상세하게 기재되어 있다. 이를 촉매 중 일부는 또한 구매가능하다.

[0029] 본 방법의 방법을 위한 반응기는 기체들 및 고체들을 조합하는 데 적합한 임의의 반응기일 수 있다. 예를 들어, 반응기 구성은 패킹층(packed bed), 교반층(stirred bed), 진동층(vibrating bed), 이동층(moving bed), 유동층(fluidized bed), 또는 반응기 관일 수 있다. 반응을 촉진하기 위해, 반응기는 반응 구역의 온도를 제어하는 수단을 가져야만 한다. 반응기는, 탄소강 또는 스테인리스강을 포함하는, 본 방법과 함께 사용하기에 적합한 임의의 재료로 제조될 수 있다. 반응기는 서로 작동 접촉(operative contact)하는, 접촉부와 비접촉부를 갖는다. 접촉부는 반응 동안 유기트라이할로실란 및 수소 중 적어도 하나, 및 선택적으로 촉매와 접촉하는 반면, 비접촉부 (예를 들어, 외장부)는 그렇지 않다. 접촉부 및 비접촉부의 재료는 동일하거나 상이할 수 있다. 예상 밖에도, 반응기의 접촉부의 재료가 본 방법의 전술한 선택성에 영향을 줄 수 있다. 철 함량이 높을수록 선택성이 더 낮아지는 것으로 나타났다. 그러한 선택성에 대한 임의의 그러한 해로운 반응기 재료 영향을 피하거나 감소시키기 위해서, 반응기의 접촉부에는 철이 결여될 수 있으며, 대안적으로 낮은 철 함량을 가질 수 있

다. 본 명세서에서 낮은 철 함량은 철 함량이 20 중량% (wt%) 미만, 대안적으로 < 11 wt%, 대안적으로 \leq 10 wt%, 대안적으로 \leq 5 wt%, 대안적으로 \leq 1 wt% (모두 재료의 총 중량을 기준으로 함)인 재료를 의미한다. 강은 Fe 함량이 >50 wt% (예를 들어, 스테인리스강 Fe 함량은 약 60 내지 약 70 wt%임)이기 때문에, 예를 들어, 접촉부의 재료는 강 (예를 들어, 탄소강 또는 스테인리스강) 이외의 것이다. 접촉부 (및, 필요하다면, 전체 반응기)를 위한 선택성-보존 반응기 재료의 예는 낮은 철 함량을 갖는 석영 유리, 인코넬(INCONEL) 합금 (미국 웨스트버지니아주 헨팅턴 소재의 스페셜 메탈스 코포레이션(Special Metals Corporation)), 및 하스텔로이 (HASTELLOY) 합금 (미국 인디애나주 코코모 소재의 하이네스 인터내셔널(Haynes International))이다. 하스텔로이 합금은 Ni 및 하기 원소들 중 적어도 일부를 포함하는 Ni계 합금이다: Co (\leq 3 wt%), Cr (\leq 1 내지 30 wt%), Mo (5.5 내지 28.5 wt%), W (0 내지 4 wt%), Fe (하기 참조), Si (\leq 0.08 내지 1 wt%), Mn (0 내지 \leq 3 wt%), 및 C (\leq 0.01 wt%), 총 100 wt%. 하스텔로이 합금은 하기 합금들 중 어느 하나일 수 있다: B-2 (Fe \leq 2 wt%), B-3 (Fe \leq 1.5 wt%, \geq 65 wt% Ni; Al \leq 0.5 wt%, 및 Ti \leq 0.2 wt%), C-4 (Fe \leq 3 wt% 및 Ti \leq 0.7 wt%), C-2000 (Fe \leq 3 wt% 및 Cu 1.6 wt%), C-22 (Fe 3 wt% 및 V 0.35 wt%), C-276 (Fe 5 wt% 및 V 0.35 wt%), N (Fe \leq 5 wt%, Al 0.5 wt%, Ti 0.5 wt%, 및 Cu 0.35 wt%), 및 W (Fe 6 wt% 및 V 0.6 wt%). 인코넬 합금에는, 72 wt% Ni, 14 내지 17 wt% Cr, 6 내지 10 wt% Fe, 1 wt% Mn, 및 0.5 wt% Cu, 및 선택적으로 다른 원소 (총합이 100 wt%임)를 포함하는 합금이 포함된다. 접촉부는 비접촉부 안쪽의 라이닝을 포함할 수 있다 (예를 들어, 석영 유리로 라이닝된 스테인리스강 반응기). 따라서, 접촉은 유기실란과 수소, 및 선택적으로 촉매와 접촉하는 접촉부를 갖는 반응기에서 수행될 수 있으며, 여기서, 접촉부는 철 함량이 12 중량% 미만 (예를 들어, 10 wt% 이하, 대안적으로 0 wt%)이다.

[0030] 촉매의 존재 하에 수소와 유기트라이할로실란이 접촉되는 온도는 전형적으로 300 내지 800°C; 대안적으로 400 내지 700°C; 대안적으로 500 내지 700°C, 대안적으로 500 내지 600°C, 대안적으로 700 내지 800°C이다. 예를 들어, 촉매는 활성탄상 Rh일 수 있으며 접촉은 700 내지 800°C에서 행해질 수 있다.

[0031] 수소 및 유기트라이할로실란이 촉매와 접촉되는 압력 (반응 압력)은 대기압 미만(sub-atmospheric), 대기압, 또는 대기압 초과(super-atmospheric)일 수 있다. 예를 들어, 압력은 전형적으로 > 0 내지 2,900 킬로파스칼 (개이지) (kPag); 대안적으로 > 0 내지 1000 kPag; 대안적으로 > 0 내지 830 kPag; 대안적으로 > 0 내지 500 kPag; 대안적으로 > 0 내지 120 kPag이다. 압력은 대기압 초과일 수 있으며, 이는 > 120 내지 2,900 kPag; 대안적으로 > 120 내지 1,100 kPag; 대안적으로 > 120 내지 900 kPag; 대안적으로 > 120 내지 830 kPag일 수 있다.

[0032] 촉매의 존재 하에 접촉되는 유기트라이할로실란 대 수소의 몰 비는 0.009:1 내지 1:2300일 수 있다. 전형적으로 몰 비는 적어도 표 20 내지 표 23 중 어느 하나의 표에서 이후에 열거되는 몰 비들 중 어느 하나인 몰 비 하한 값을 가지며, 예를 들어, 적어도 0.010:1, 대안적으로 적어도 0.10:1, 대안적으로 적어도 2.1:1, 대안적으로 적어도 4.2:1, 대안적으로 적어도 10:1이다. 촉매의 존재 하에 접촉되는 유기트라이할로실란 대 수소의 몰 비는 전형적으로 1:3 내지 1:2300, 대안적으로 1:10 내지 1:2000, 대안적으로 1:20 내지 1:1000, 대안적으로 1:43 내지 1:300이다. 대안적으로, 유기트라이할로실란 대 수소의 몰 비는 0.009:1 내지 $< 1:3$, 대안적으로 10:1 내지 $< 1:3$ 일 수 있다. 대안적으로 몰 비는 $\text{RSiCl}_3/\text{H}_2$ 의 몰 비, 대안적으로 $\text{MeSiX}_3/\text{H}_2$ 의 몰 비, 대안적으로 $\text{MeSiCl}_3/\text{H}_2$ 의 몰 비일 수 있으며, 여기서, R 및 X는 앞서 정의된 바와 같다.

[0033] 수소 및 유기트라이할로실란에 대한 체류 시간은 트라이할로실란을 형성하기에 충분하다. 예를 들어, 수소 및 유기트라이할로실란에 대한 충분한 체류 시간은 전형적으로 0.01초 이상; 대안적으로 0.1초 이상; 대안적으로 0.1초 내지 10분; 대안적으로 0.1초 내지 1분; 대안적으로 1초 내지 10초이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "체류 시간"은 반응물 기체 (즉, 수소 및 유기트라이할로실란)의 일 반응기 부피가 촉매로 충전된 반응기를 통과하는 시간 (즉, 접촉 시간)을 의미한다. 원하는 체류 시간은 수소 및 유기트라이할로실란의 유량을 조정함으로써 달성될 수 있다.

[0034] 수소 및 유기트라이할로실란은 전형적으로 동시에 반응기로 (반응기 내로) 공급되나; 개별 펄스에 의한 것과 같은 다른 조합 방법이 또한 고려된다. 수소는 희석 기체로 희석될 수 있으며, 생성되는 기체 혼합물이 반응기로 공급될 수 있다. 희석 기체는 불활성 기체, 예를 들어, 질소, 아르곤, 또는 헬륨 기체이다. 희석 기체는 수소 대 희석 기체의 몰 비가 7:2 내지 2:7, 대안적으로 5:2 내지 2:5가 되게 하는 양으로 사용될 수 있다. 희석 기체의 사용은 HSiX_3 의 제조, 또는 HSiX_3 및 H_2SiX_2 의 제조를 위한 방법의 선택성을 증가시킬 수 있다. 유기트라이할로실란 및 수소 또는 수소/희석 기체 혼합물을 동일하거나 상이한 유량 (예를 들어, sccm 단위로 측정)으로 반응기에 공급될 수 있다. 수소 및 희석 기체를 동일하거나 상이한 유량으로 공급하여 수소/희석 기체 혼합물

(예를 들어, H_2/N_2)을 제조할 수 있다. 예를 들어, 수소의 유량 대 희석 기체의 유량의 비는 7:1 내지 1:7, 대안적으로 6:1 내지 2:5, 대안적으로 5:1 내지 3:4로 조정될 수 있다. 본 방법에 희석 기체가 사용되는 경우, 희석 기체를 사용하지 않는 방법 실시 형태에서의 상응하는 몰 비 및 반응기 압력보다, 유리하게도 유기트라이 할로실란 대 수소의 몰 비 (예를 들어, $MeSiCl_3/H_2$ 의 몰 비)가 더 높을 수 있으며 (즉, H_2 사용이 적어질 수 있음) 반응 압력 (예를 들어, 반응기 압력)이 더 높을 수 있다. 희석 기체를 사용하지 않는 방법 실시 형태에서 반응 압력은 690 내지 1380 kPag (100 내지 200 psig), 예를 들어, 1040 kPag (150 psig)일 수 있다. 희석 기체를 사용하는 방법 실시 형태에서 반응 압력은 > 1380 kPag 내지 3450 kPag (>200 내지 500 psig), 대안적으로 1550 kPag 내지 3100 kPag (225 내지 450 psig), 대안적으로 1730 kPag 내지 2800 kPag (250 내지 400 psig), 대안적으로 >1380 kPag 내지 2100 kPag (>200 내지 300 psig)일 수 있다. 유기트라이 할로실란 대 수소의 더 높은 몰 비는 유리하게도 H_2 사용을 감소시킨다. 더 높은 반응 압력은 유리하게도 트라이 할로실란의, 또는 트라이 할로실란 및 다이 할로실란의 전환율 또는 수율을 증가시킨다. 따라서, 희석 기체 및 더 높은 반응 압력을 사용하는 방법의 실시 형태의, 트라이 할로실란의 제조, 대안적으로 트라이 할로실란 및 다이 할로실란의 제조에 대한 선택성은, 희석 기체 또는 더 높은 반응 압력을 사용하지 않는 방법의 실시 형태에서의 선택성보다 더 를 수 있다.

[0035]

촉매는 촉매 유효량으로 존재한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "촉매 유효량"은, 촉매의 존재 하에 수소와 유기트라이 할로실란이 접촉될 때, 하기한, 트라이 할로실란을 형성하기 위한 촉매의 충분한 양이다. 예를 들어, 촉매의 촉매 유효량은 0.01 mg 이상의 촉매/ cm^3 반응기 부피; 대안적으로 0.5 mg 이상의 촉매/ cm^3 반응기 부피; 대안적으로 1 내지 10,000 mg의 촉매/ cm^3 반응기 부피이다.

[0036]

본 발명의 방법은 배치식, 반연속식, 연속식, 또는 임의의 기타 공정 방식으로 수행될 수 있다. 본 방법은 전형적으로 연속적으로 또는 반연속적으로 수행된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "연속적으로"는, 트라이 할로실란 생성물, 미반응 유기트라이 할로실란 및 수소, 그리고 임의의 부산물을 제거하면서, 촉매를 수용하는 반응기로 유기트라이 할로실란 및 수소의 스트림을 끊임없이 공급하는 것을 의미한다.

[0037]

전형적으로 본 발명의 방법은 미리 결정된 한계 미만으로 트라이 할로실란 생성률이 떨어질 때까지 수행되며, 이 시점에 촉매를 대체하거나 재생할 수 있다. 예를 들어, 전형적으로 본 방법은 동일 실행에 대한 초기 트라이 할로실란 생성률의 95% 미만, 대안적으로 85% 미만, 대안적으로 10 내지 85%로 트라이 할로실란 생성률이 떨어질 때까지 수행된다. "초기 트라이 할로실란 생성률"은 동일 실행의 초반 시점으로부터의 트라이 할로실란 생성률이며, 특정 실행으로부터의 처음의 트라이 할로실란 생성률과는 상이할 수 있다.

[0038]

본 발명의 방법은 촉매의 존재 하에 수소와 유기트라이 할로실란을 접촉시킨 후에, 예를 들어, 촉매를 유기트라이 할로실란 및 수소와 접촉시키고 난 후에 촉매를 재생하는 단계를 또한 포함할 수 있다. 촉매는 촉매를, 예를 들어, HCl 또는 Cl_2 , 또는 $COCl_2$ 와 같은 염화수소화 또는 염소화제와 접촉시킴으로써 재생될 수 있다. 촉매와 염화수소화제의 접촉은 전형적으로 100 내지 800°C, 대안적으로 200 내지 600°C, 대안적으로 250 내지 550°C에서, 그리고 대기압 내지 대기압 초과 압력 (반응 압력), 대안적으로 0 내지 2000 kPag, 대안적으로 5 내지 500 pKag에서 행해진다. 재생은 상기에 기재되고 예시된 바와 같은 반응기에서 수행될 수 있다. 전형적으로 재생은 염화수소화제와 촉매의 접촉으로부터 규소 화학종이 거의 또는 전혀 생성되지 않을 때까지 수행된다.

[0039]

본 발명의 방법은 수소와 유기트라이 할로실란의 접촉 전에 퍼징을 또한 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "퍼징"은 촉매를 수용하는 반응기에 기체 스트림을 도입하여 원치 않는 물질을 제거하는 것을 의미한다. 원치 않는 물질은, 예를 들어, O_2 및 H_2O 이다. 퍼징은 불활성 기체, 예를 들어, 아르곤, 질소, 또는 헬륨을 사용하거나, 또는 반응성 기체, 예를 들어, 수분과 반응하여 그를 제거하는 사염화규소, 또는 수소 기체를 사용하여 달성될 수 있다.

[0040]

본 발명의 방법은 촉매의 존재 하에 수소와 유기트라이 할로실란을 접촉시키는 단계 전에 촉매를 활성화시키는 단계를 또한 포함할 수 있다. 촉매의 활성화는 촉매를 승온, 전형적으로 대략 500°C에서 일정 기간, 전형적으로 1 내지 3시간 동안 수소로 처리함으로써 달성된다.

[0041]

본 방법은 촉매의 존재 하에 수소와 접촉시키는 단계 전에 유기트라이 할로실란을 공기의 방법에 의해 예열 및 기화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 대안적으로, 본 방법은 촉매와 접촉시키는 단계 전에, 수소를 유기트라이 할로실란을 통해 버블링하여 유기트라이 할로실란을 기화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0042]

본 방법은 트라이 할로실란을 회수하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 트라이 할로실란은, 예를 들어, 기체 트

라이할로실란 및 임의의 다른 기체를 반응기로부터 빼낸 다음 중류에 의해 트라이할로실란을 단리하여 회수할 수 있다.

[0043] 트라이할로실란은 화학식 HSiX_3 을 가지며, 여기서, X는 유기트라이할로실란에 대해 정의되고 예시된 바와 같다. 본 방법에 따라 제조된 트라이할로실란의 예에는 HSiCl_3 , HSiBr_3 , 및 HSiI_3 이 포함된다. 추가적인 예는 HSiCl_2Br 이다.

[0044] 본 발명의 방법은 수소 및 유기트라이할로실란으로부터 트라이할로실란을 생성한다. 본 방법은 0가 규소를 적접적으로 사용하지 않기 때문에, 본 방법은 0가 규소를 사용하는 방법보다 더 적은 에너지를 사용하여 더 경제적으로 트라이할로실란을 생성할 수 있다.

[0045] 본 발명의 방법은 트라이할로실란을 생성하는데, 이는 고순도 폴리실리콘을 제조하는 데 사용될 수 있거나 또는 폴리실록산을 생성하기 위한 공자의 공정에서 가수분해될 수 있다. 고순도 폴리실리콘은, 예를 들어, 태양 전지 및 컴퓨터 칩에 사용되며, 폴리실록산은 다수의 산업 및 응용에 사용된다.

[0046] 실시예: 하기 실시예가 본 발명의 방법을 더욱 잘 설명하기 위해 제공되나, 첨부한 특허청구범위에 명백하게 기재된 본 발명을 제한하는 것으로 여겨져서는 안된다. 달리 언급되지 않는다면, 실시예에서 보고된 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 하기 표 1에는 실시예에서 사용되는 약어를 기재한다.

[0047] [표 1]

실시예에서 사용되는 약어의 목록

약어	단어
g	그램
mg	밀리그램
Me	메틸
wt	중량
%	퍼센트
mol	몰
hr	시간
°C	섭씨 온도
NA	이용불가능
mL	밀리리터
cm	센티미터
sccm	분당 표준 입방 센티미터(standard cubic centimeters per minute)
TCD	열전도도 검출기
수율(%)	모든 실리콘-합유 화합물을 기준으로 한, 반응기에 존재하는 트라이할로실란의 불%
GC	기체 클로마토그래피
ND	검출되지 않음
Temp.	온도
P	압력
kPag (psig)	제곱인치당 파운드 (케이지) (6.9 kPag = 1 psig)
kPag	킬로파스칼 (케이지)
min	분
s	초

[0048]

[0049] 촉매의 제조 방법:

[0050] 1종의 금속 클로라이드 또는 2종의 상이한 금속 클로라이드를 물 또는 염산에 용해하였다. 활성탄 지지체를 넣어 혼합하고 20 내지 30분 동안 진공을 가하였다. 여분의 액체를 따라내고, 촉매를 오븐에서 120 내지 150°C에서 건조하였다.

[0051] 약 0.5 g의 오븐 건조된 촉매를 개방-단부형 유리관 내에 로딩하되, 양측에 석영 솜(quartz wool)을 두어 제자리에 고정하였다. 관을 유동 반응기에 연결하였다. 린드버그/블루 미니마이트(Lindberg/Blue Minimite) 2.54 cm (1 인치) 관형로(tube furnace)에서, 촉매를 500°C에서 2시간 동안 30 내지 40 sccm H_2 와, 또는 450°C에서 약 15시간 동안 5 내지 10 sccm H_2 와 접촉시켰다. H_2 는 에어가스(Airgas)로부터의 초고순도의 것이었다. MKS 1179A 질량 유동 제어기를 사용하여 수소의 유량을 제어하였다. H_2 및 RSiCl_3 이 일정 온도에서 촉매 위로 유동하는 총 시간이 이후에 실시예들의 표에 보고되어 있다.

[0052] 반응 장치. 실시예 1 내지 실시예 17 및 실시예 24의 반응 장치는 촉매를 제자리에 고정하기 위해 석영 솜을 이용하는 개방-단부형 석영 유리관으로 이루어졌다. 관은 접촉부를 가졌으며, 기체 유동을 제어하기 위한 MKS

1179A 질량 유동 제어기 및 린드버그/블루 미니마이트 1" 관형로를 포함하는 유동 반응기에 관을 연결하였다. 송압 실행에서는, 단지 유리관을 끼우기에 충분히 큰 내경을 갖는 강관에 유리관을 삽입하였다. O-링을 입구에서 유리관 위에 끼워서 가스가 외부 주위로 유동하는 것을 방지하였다. 지오 레귤레이터스(GO Regulators)로부터의 배압 조절기 (0 내지 3447 kPa (0 내지 500 psi))를 관형로의 출구에서 반응기에 부착하였다. 실시예 18 내지 실시예 23 및 실시예 25의 반응 장치의 접촉부는, 이후에 설명되는 경우에 따라, 석영 유리, 스테인리스강, 또는 인코넬 합금으로 제조되어 있다.

[0053] 시약. 수소는 에어가스(미국 펜실베이니아주 래드너 소재)로부터의 초고순도 수소였다. 활성탄 및 금속 염은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich; 미국 위스콘신주 밀워키소재)로부터 구매하였다.

[0054] 생성물 분석. 생성물 및 부산물을 함유하는 반응기의 유출물을, 폐기하기 전에 일정한 100 μl 주입 루프로 6방향 작동 밸브(비치(Vici))에 통과시켰다. 주입 밸브를 작동시켜 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고, 주입 포트에서의 분할비가 5:1인 분석용 6890A 애질런트(Agilent) GC의 주입 포트 내로 100 μl 샘플을 직접 통과시켰다. GC는 배출구에서 분할되는 단일 30 m Rtx-DCA 컬럼 (레스테크(Restek), 320 μm 내경, 1 μm 두께 필름)을 포함하였다. 하나의 경로는 반응 생성물의 정량을 위한 TCD로 향하고 다른 경로는 화염 이온화 검출기(Flame Ionization Detector)로 향하였다.

[0055] 유량. 기화가능한 액체를 수용하는 버블러의 작동 및 표준 온도 및 압력에서의 수소의 유량을 좌우하는 공자의 열역학 원리를 사용하여 메틸트라이클로로실란 유량비를 결정하였다.

[0056] 실시예 1: 탄소 상 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 5.9% (w/w)의 Re를 포함하는 약 0.6 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 15시간 동안 10 sccm H₂를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 200°C로 감소시키고, MeSiCl₃ 버블러를 통해 H₂를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl₃ 버블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 2에 열거된 조건 및 수율로 HSiCl₃를 생성하였다.

[0057] [표 2]

탄소 상 Re를 사용한 HSiCl ₃ 생성					
온도 (°C)	시간 (분)	H ₂ (sccm)	CH ₃ SiCl ₃ (sccm)	버블러 온도 (°C)	HSiCl ₃ 수율 (%)
500	155	10	2.1	28.3	2.4
500	300	10	1.1	14.0	4.1
500	342	10	0.5	0.2	6.0
500	390	10	0.2	-15.2	9.7
500	429	30	0.5	-14.7	5.6

[0058]

[0059] 실시예 2: 탄소 상 Re 및 Pd. 탄소 상에 7.5% (w/w)의 Re 및 0.2%의 (w/w) Pd 둘 모두를 포함하는 약 0.5 그램의 촉매를 유동 반응기에 로딩하였다. 촉매를 500°C에서 약 3시간 동안 20 sccm H₂ 유동으로 처리하였다. 촉매 처리 후에, 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, H₂를, 메틸트라이클로로실란을 함유하는 버블러를 통해 먼저 통과시킨 다음, 반응기 관 내로 통과시킴으로써, H₂ 및 메틸트라이클로로실란을 반응기 관 내로 도입하였다. 반응 온도, 압력, 유량, 및 유량비를 변화시켜 트라이할로실란 수율에 대한 그들의 영향을 결정하였다. 생성물 스트림으로부터 샘플을 주기적으로 취하고 GC에 의해 분석하였다. 분석 결과 및 조건이 표 3에 열거되어 있다.

[0060]

[표 3]

탄소 상 Re-Pd를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	P (kPa (psig))	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율(%)
500	108	10	0.8	7.58 (1.1)	0.6	11.4
600	146	10	0.8	7.58 (1.1)	1.5	16.5
700	187	10	0.8	6.89 (1)	0.4	23.8
700	224	10	0.3	6.89 (1)	-15.4	34.2
700	270	20	0.2	7.58 (1.1)	-31.4	42.0
700	305	10	0.1	251.7 (36.5)	-14.2	54.5
700	348	30	0.01	486.1 (70.5)	-53.4	58.4
700	385	20	0.04	482.6 (70)	-33	68.4
800	420	20	0.07	527.4 (76.5)	-23.1	53.8

[0061]

[0062]

실시예 3: 탄소 상 Re 및 Pd. 유동 반응기에서, 탄소 상에 8.1 % (w/w)의 Re 및 1.0 % (w/w)의 Pd 둘 모두를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 15시간 동안 10 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 400°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl_3 버블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 4에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0063]

[표 4]

탄소 상 Re 및 Pd 지지 촉매를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	47	10	2.1	26.1	6.5
600	86	10	2.2	27.0	8.6
700	121	10	2.3	27.6	17.3
700	164	10	0.9	8.0	22.2
700	204	10	0.3	-15.0	43.5
700	238	2	0.06	-15.8	42.8
700	287	20	0.4	-15.4	47.2
600	337	10	0.2	-14.8	22.1

[0064]

[0065]

실시예 4: 탄소 상 Pd 및 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 15.4 % (w/w)의 Pd 및 5.2 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 0.4 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 15시간 동안 10 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl_3 버블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 5에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0066]

[표 5]

탄소 상 Pd 및 Re를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	46	10	1.7	25.8	2.9
700	82	10	1.7	26.5	11.7
700	132	10	1.0	15.7	13.9
700	166	10	0.5	-0.1	28.3
700	206	10	0.2	-15.2	26.8
500	240	10	0.2	-15.8	6.1
500	275	20	0.3	-14.7	4.1
200	289	10	1.9	28.9	0.0
500	397	3	0.5	20.1	2.4
500	461	3	0.09	-14.5	5.8
700	500	3	0.09	-14.4	21.6
700	544	20	0.4	-14.2	14.3

[0067]

[0068]

실시예 5: 탄소 상 Rh 및 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 5.0 % (w/w)의 Rh 및 1.7 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 30 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl_3 버블러 온도, 및 압력. 하기 표 6에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0069]

[표 6]

탄소 상 Rh 및 Re를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	P (kPa (psig))	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	98	10	0.7	8.96 (1.3)	-0.4	10.0
600	132	10	0.6	8.96 (1.3)	-3.3	23.7
700	165	10	0.6	8.96 (1.3)	-3.8	24.4
700	207	10	0.2	8.96 (1.3)	-20.5	35.6
700	241	20	0.2	155.1 (22.5)	-21.3	49.7
700	282	20	0.06	475.7 (69)	-26.8	49.2
500	314	20	0.1	510.9 (74.1)	-16.4	59.9
400	353	10	0.2	184.8 (26.8)	-8	10.1
500	398	10	0.2	505.4 (73.3)	8.7	28.4
500	451	10	0.08	537.1 (77.9)	-7.7	50.0
500	490	10	0.03	535.0 (77.6)	-22.6	56.0
500	535	10	0.01	507.5 (73.6)	-41.0	61.7
500	574	10	0.004	512.9 (74.4)	-52.7	63.9
500	614	5	0.002	488.8 (70.9)	-52.7	67.4
500	655	20	0.01	539.9 (78.3)	-49.9	63.5
500	692	30	0.03	502.6 (72.9)	-43.7	55.6
450	730	20	0.04	482.6 (70)	-31.2	52.5
400	768	20	0.05	492.9 (71.5)	-29.2	26.9
300	803	20	0.05	486.8 (70.6)	-30.6	5.1

[0070]

[0071]

실시예 6: 탄소 상 Rh 및 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 4.7 % (w/w)의 Rh 및 4.7 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 40 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 550°C로 증가시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 반응을 거의 일정한 조건에서 수행하였다. 하기 표 7에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0072]

[표 7]

탄소 상 Rh 및 Re를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	P (kPa (psig))	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
550	14	30	0.03	595.0 (86.3)	-38.1	3.5
550	53	30	0.04	609.5 (88.4)	-36.6	23.3
550	90	30	0.06	611.6 (88.7)	-30.1	40.7
550	127	30	0.08	641.2 (93)	-24.3	48.5
550	175	30	0.05	657.1 (95.3)	-32.8	54.5
550	220	30	0.06	592.3 (85.9)	-31.2	58.8
550	237	30	0.03	554.3 (80.4)	-41.3	63.6
550	273	30	0.04	607.4 (88.1)	-35.9	70.8
550	311	30	0.04	618.5 (89.7)	-34.7	68.9
550	351	30	0.05	617.8 (89.6)	-33	65.7
550	385	30	0.05	608.8 (88.3)	-32.8	65.7
550	428	30	0.03	612.9 (88.9)	-37.9	65.1
550	464	30	0.04	610.2 (88.5)	-37.2	64.6
550	515	30	0.02	852.9 (123.7)	-39.5	64.3
550	555	30	0.05	852.2 (123.6)	-29.2	64.4
550	602	30	0.2	606.7 (88)	-4.8	63.2
550	645	30	0.2	11.0 (1.6)	-40.3	13.8

[0073]

[0074]

실시예 7: 탄소 상 Ru 및 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 5.1 % (w/w)의 Ru 및 5.1 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 15시간 동안 10 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트립으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도 및 MeSiCl_3 버블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 8에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0075]

[표 8]

탄소 상 Ru 및 Re를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	83	5	0.8	26.9	4.5
600	119	5	0.5	27.4	17.8
700	155	5	0.6	28.1	17.7
700	193	5	0.3	15.7	22.0
700	233	5	0.1	0.6	31.1
700	269	5	0.07	-14.4	36.1
600	305	5	0.07	-14.6	46.1
500	358	5	0.07	-14.3	21.9
600	492	5	0.1	-2.6	25.4

[0076]

[0077]

실시예 8: 탄소 상 Mn 및 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 2.7 % (w/w)의 Mn 및 2.6 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 15시간 동안 10 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트립으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl_3 버블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 9에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0078]

[표 9]

탄소 상 Mn 및 Re를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	47	10	2.3	23.0	1.4
700	83	10	2.2	23.4	12.0
700	132	10	0.9	5.4	15.6
700	214	10	0.3	-13.7	24.9
500	272	10	0.4	-10.4	0.7
700	329	20	0.6	-15.2	16.3
700	374	3	0.1	-13.8	36.1

[0079]

[0080]

실시예 9: 탄소 상 Re 및 Cu. 유동 반응기에서, 탄소 상에 6.5 % (w/w)의 Re 및 0.9 % (w/w)의 Cu 둘 모두를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 500°C에서 3시간 동안 30 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 400°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 압력 및 MeSiCl_3 버블러 온도. 하기 표 10에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0081]

[표 10]

탄소 상 Re 및 Cu를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	P (kPa (psig))	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	60	10	0.7	7.58 (1.1)	-1.8	10.6
600	95	10	0.8	7.58 (1.1)	1.6	15.3
700	137	10	0.7	7.58 (1.1)	-0.3	17.7
700	178	10	0.3	7.58 (1.1)	-13.8	28.2
700	215	10	0.1	281.3 (40.8)	-8.1	37.3

[0082]

[0083]

실시예 10: 탄소 상 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 7.1 % (w/w)의 Re를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 500°C에서 3시간 동안 20 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 400°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, MeSiCl_3 버블러 온도, 및 H_2 의 유량. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 11에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0084]

[표 11]

탄소 상 Re를 사용한 HSiCl_3 생성

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	53	10	2.1	22.1	4.5
600	96	10	1.9	19.6	12.2
600	132	10	1.9	19.5	6.8
700	168	10	2.0	20.6	15.2
700	211	10	1.2	10.6	16.6
700	275	10	0.6	-1.5	22.5
700	336	10	0.3	-14.9	35.9
700	481	5	0.2	-13.6	35.9

[0085]

[0086]

실시예 11: 탄소 상 Ag. 유동 반응기에서, 탄소 상에 15.7 % (w/w)의 Ag를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 2.5시간 동안 50 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 400°C로 감소시키고, MeSiCl_3 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실

행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl_3 베블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 12에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[표 12]

탄소 상 Ag를 사용한 HSiCl_3 생성.

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	베블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	47	10	2.6	26.3	0.1
600	82	10	2.6	27.0	2.3
700	118	10	2.8	27.9	10.3
700	161	10	0.9	5.5	13.8
700	208	10	0.3	-15.6	21.8
700	244	2	0.06	-14.8	34.4

[0088]

실시예 12: 탄소 상 Mn 및 Rh. 유동 반응기에서, 탄소 상에 3.5 % (w/w)의 Mn 및 2.5 % (w/w)의 Rh 둘 모두를 포함하는 약 0.4 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 15시간 동안 10 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 400°C로 감소시키고, MeSiCl_3 베블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl_3 베블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 13에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0089]

[표 13]

탄소 상 Mn 및 Rh를 사용한 HSiCl_3 생성.

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	베블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	54	10	2.5	26.5	1.3
600	90	10	2.6	27.1	3.6
700	125	10	2.7	27.8	9.5
700	175	10	1.0	7.3	12.7
700	220	10	0.3	-15.6	25.1
700	269	20	0.5	-16.6	21.9
700	319	2	0.06	-13.7	37.4
600	363	10	0.4	-10.5	6.4

[0090]

실시예 13: 탄소 상 Mg. 유동 반응기에서, 탄소 상에 4.1 % (w/w)의 Mg(II)를 포함하는 약 0.5 g의 촉매 (MgCl_2 의 수용액으로서 로딩됨)를 유리관 내에 로딩하였다. 500°C에서 2.5시간 동안 20 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl_3 베블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, MeSiCl_3 베블러 온도, 및 압력. 하기 표 14에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0091]

[표 14]

탄소 상 Mg(II)를 사용한 HSiCl_3 생성.

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	CH_3SiCl_3 (sccm)	P (kPa) (psig)	베블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
600	136	10	0.7	8.96 (1.3)	0.0	1.0
700	172	10	0.7	8.96 (1.3)	-0.2	20.0
700	208	10	0.3	8.96 (1.3)	-17.3	27.8
700	251	20	0.3	150.3 (21.8)	-14.9	38.9
700	291	20	0.05	328.9 (47.7)	-35.2	53.1
500	327	20	0.09	394.4 (57.2)	-21.9	1.4

[0092]

실시예 14: 탄소 상 Rh 및 Ir. 유동 반응기에서, 탄소 상에 3.3% (w/w)의 Rh 및 2.7% (w/w)의 Ir 둘 모두를

포함하는 0.4 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 약 15시간 동안 10 sccm H₂를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl₃ 버블러를 통해 H₂를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 및 MeSiCl₃ 버블러 온도. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 15에 열거된 조건에서 HSiCl₃을 생성하였다.

[표 15]

탄소 상 Rh 및 Ir을 사용한 HSiCl₃ 생성.

온도(°C)	시간(분)	H ₂ (sccm)	MeSiCl ₃ (sccm)	버블러 온도(°C)	H ₂ SiCl ₂ 수율(%)	HSiCl ₃ 수율(%)
500	53	10	2.6	26.3	0.0	1.2
600	90	10	2.7	27.1	0.2	2.5
700	124	10	2.8	27.9	0.7	9.1
700	201	10	1.5	15.1	0.8	8.5
700	260	10	0.7	0.5	1.2	10.9
700	311	10	0.3	-14.7	2.1	17.7
700	368	2	0.06	-15.5	2.1	32.0

[0097]

[0098]

실시예 15: 탄소 상 Ir 및 Pd. 유동 반응기에서, 탄소 상에 4.1% (w/w)의 Ir 및 1.5% (w/w)의 Pd 둘 모두를 포함하는 약 0.5 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 500°C에서 3시간 동안 20 sccm H₂를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl₃ 버블러를 통해 H₂를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 압력, 및 MeSiCl₃ 버블러 온도. 하기 표 16에 열거된 조건에서 HSiCl₃을 생성하였다.

[0099]

[표 16]

탄소 상 Ir 및 Pd를 사용한 HSiCl₃ 생성.

온도(°C)	시간(분)	H ₂ (sccm)	MeSiCl ₃ (sccm)	P(kPa)(psig)	버블러 온도(°C)	HSiCl ₃ 수율(%)
500	64	10	2.4	7.58(1.1)	23.0	1.2
600	98	10	1.6	7.58(1.1)	14.9	4.0
700	136	10	1.7	7.58(1.1)	16.2	14.8
700	178	10	0.8	7.58(1.1)	0.8	17.6
700	112	10	0.4	7.58(1.1)	-12.9	23.0
700	262	10	0.3	7.58(1.1)	-16.3	21.9
700	296	10	0.2	142.7(20.7)	-12.3	43.0
700	331	10	0.1	360.6(52.3)	-8.2	35.1
500	368	10	0.09	346.1(50.2)	-13	7.3

[0100]

[0101]

실시예 16: 탄소 상 Rh 및 Re. 유동 반응기에서, 탄소 상에 4.7% (w/w)의 Rh 및 4.7% (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 0.4 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 50 sccm H₂를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 프로필트라이클로로실란 버블러를 통해 H₂를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 압력, 및 PrSiCl₃ 버블러 온도. 하기 표 17에 열거된 조건에서 HSiCl₃을 생성하였다.

[0102]

[표 17]

탄소 상 Rh 및 Re를 사용한 HSiCl_3 생성.

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	PrSiCl_3 (sccm)	P (㎏a (psig))	버블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
500	24	30	9.0	20.7 (3.0)	22.2	17.0
550	58	30	3.2	195.1 (28.3)	22.4	42.6
550	91	30	2.0	344.7 (50.0)	22.4	54.2
550	125	30	1.2	618.5 (89.7)	22.6	63.3
550	162	30	0.5	649.5 (94.2)	3.2	66.0
550	200	60	1.3	690.9 (100.2)	10.5	66.6
550	245	60	1.4	857.0 (124.3)	15.6	70.1
550	281	100	2.7	788.8 (114.4)	17.6	71.0
650	319	100	2.7	835.6 (121.2)	19.2	73.4
450	354	100	2.8	852.9 (123.7)	20.3	56.6
500	375	30	4.9	89.6 (13.0)	21.0	25.1
500	453	30	2.2	292.3 (42.4)	21.6	46.8
500	497	30	1.1	701.9 (101.8)	22.2	73.6
500	606	15	0.5	774.3 (112.3)	22.3	82.0
300	651	30	1.0	788.8 (114.4)	22.6	14.1
350	709	30	1.0	786.0 (114.0)	22.8	31.9
400	743	30	1.0	787.4 (114.2)	23.0	56.2
450	778	30	1.0	786.0 (114.0)	22.9	76.3
550	825	15	0.5	804.6 (116.7)	22.9	78.6

¹ 사업화 규모 증기 특성에 기초하여 측정함.

[0103]

[0104]

실시예 17: 탄소 상 Rh 및 Re (EtSiCl_3). 유동 반응기에서, 탄소 상에 3.6% (w/w)의 Rh 및 3.7% (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 0.45 g의 촉매를 유리관 내에 로딩하였다. 600°C에서 3시간 동안 50 sccm H_2 를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 에틸트라이클로로실란 버블러를 통해 H_2 를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트립으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, 압력, 및 EtSiCl_3 버블러 온도. 하기 표 18에 열거된 조건에서 HSiCl_3 을 생성하였다.

[0105]

[표 18]

탄소 상 Rh 및 Re를 사용한 HSiCl_3 생성.

온도 (°C)	시간 (분)	H_2 (sccm)	EtSiCl_3 (sccm)	P (kPa (psig))	벼블러 온도 (°C)	HSiCl_3 수율 (%)
700	29	60	3.2	13.8 (2)	23	26
600	45	60	3.2	13.8(2)	23	2.4
500	402	30	0.2	772.2 (112)	23	7.4
550	419	30	0.2	813.6 (118)	23	20.7
600	434	30	0.2	813.6 (118)	23	45.8
650	449	30	0.2	813.6 (118)	23	59.9
700	470	30	0.2	813.6 (118)	23	70.2
750	487	30	0.2	820.5 (119)	23	68.2
550	526	15	0.1	772.2 (112)	23	61.6
600	454	15	0.1	786.0 (114)	23	69.7
650	480	15	0.1	786.0 (114)	23	70.1
700	497	15	0.1	786.0 (114)	23	70.3
700	1073	60	<0.4	792.9 (115)	15	75.3
700	1099	60	<0.4	779.1 (113)	5	74.3
550	1145	60	<0.4	786.0 (114)	14	26.1
600	1245	100	0.6	792.9 (115)	21	31.9
600	1314	5	0.03	786.0 (114)	21	57.9

[0106]

[0107]

실시예 18: HSiCl_3 생성에 대한 압력의 영향. 이 실시예는 본 방법의 반응성 (전환율 또는 수율) 및 선택성에 대한 반응 압력의 영향을 나타낸다. 스테인리스강 반응기 (내부 치수: 1.9 cm (0.75 인치) 내경 (id), 46 cm (18 인치) 길이)에, 탄소 상에 4.7 % (w/w)의 Rh 및 4.7 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 2.0 g의 촉매를 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 200 sccm H_2 를 사용하여 촉매를 활성화시켰다. 이어서, 반응기의 온도를 600°C로 증가시키고, MeSiCl_3 을 2.0 밀리리터/시 (mL/h)의 유량으로 시린지 펌프를 통해 반응기 내로 공급하였다. 2시간 동안 드라이아이스 냉각 응축기에서 샘플을 수집하고 기체 크로마토그래피 (GC)로 분석하였다. 결과가 하기 표 19에 나타나있다.

[0108]

[표 19]

600°C에서 4.7 wt% Rh-Re/C 촉매를 사용한 HSiCl_3 생성에 대한 반응 압력의 영향.

반응 압력 (kPa (psig))	MeSiCl ₃ 전환율 (%)	선택성 (wt%)			SiH 수율 (wt%)
		SiCl_4	MeHSiCl_2	총 SiH	
689.5 (100)	66.7	44.2	7.2	48.6	32.4
1378.9 (200)	93.6	53.8	0.7	45.5	42.6
2068.4 (300)	97.3	49.1	0.4	50.5	49.1
2757.9 (400)	97.0	47.6	0.5	51.9	50.4

Me = 메틸: $\text{SiH} = \text{H}_2\text{SiCl}_2 + \text{HSiCl}_3$, 스테인리스강 반응기, $\text{MeSiCl}_3/\text{H}_2$ 몰 비 = 0.071.

[0109]

[0110]

표 19에 나타난 바와 같이, 더 높은 반응 압력은 더 높은 MeSiCl_3 전환율 및 더 높은 HSiCl_3 (TCS), H_2SiCl_2 (DCS) 선택성, 더 높은 DCS/TCS 비를 촉진하였고 MeHSiCl_2 를 최소화시켰다. 2068.4 kPa (300 psig) 초과의 반응 압력에서는 유의한 SiH 개선이 관찰되지 않았다.

[0111]

실시예 19: $\text{RSiCl}_3/\text{H}_2$ 몰 비의 영향. 이 실시예는 본 방법의 반응성 (전환율 또는 수율) 및 선택성에 대한 $\text{RSiCl}_3/\text{H}_2$ 몰 비의 영향을 나타낸다. 인코넬 합금 반응기 (내부 치수: 0.95 cm (0.375 인치) (id), 46 cm (18 인치) 길이)에, 탄소 상에 1.0 % (w/w)의 Rh 및 1.0 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 2.0 g의 촉매를 로딩

하였다. 500°C에서 2시간 동안 200 sccm H₂를 사용하여 촉매를 활성화시켰다. 이어서, 반응기의 온도를 600°C로 증가시키고, MeSiCl₃을 2.0 mL/h 내지 175 mL/h의 유량으로 시린지 펌프를 통해 반응기 내로 공급하였다. 30 sccm 내지 700 sccm 범위의 수소 유동을 사용하여 MeSiCl₃/H₂ 몰비를 0.010 내지 10의 범위로 변화시켰다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 결과가 하기 표 20에 나타나있다.

[표 20]

600°C에서 1.0 wt% Rh-Re/C 촉매를 사용한 HSiCl₃ 생성에 대한 MeSiCl₃/H₂ 비의 영향.

H ₂ (sccm)	MeSiCl ₃ 유동	MeSiCl ₃ /H ₂ 몰 비	Me 전환율 (wt%)	선택성 (wt%)				SiH 수율 (wt%)
				HCl	MeHSiCl ₂	SiCl ₄	SiH	
60	2.9	10	2.7	0.63	24.7	66.0	8.7	0.23
30	0.58	4.2	11.0	0.03	22.6	64.1	13.3	1.5
30	0.3	2.1	18.4	0.04	22.4	56.2	21.3	3.9
100	0.03	0.0699	58.8	0.80	9.2	45.6	44.4	26.1
700	0.03	0.010	85.2	2.6	4.6	27.2	65.7	56.0

Me = 메틸; SiH = H₂SiCl₂ + HSiCl₃

[0113] 표 20에 나타난 바와 같이, 더 높은 H₂ 유동 및 더 낮은 MeSiCl₃/H₂ 몰 비는 더 높은 MeSiCl₃ 전환율 및 더 높은 SiH 수율을 촉진하였고, SiCl₄ 및 MeHSiCl₂ 선택성을 감소시켰다.

[0114] 실시예 20: H₂ 희석의 영향. 이 실시예는 본 방법의 반응성 (전환율 또는 수율) 및 선택성에 대한, MeSiCl₃/H₂ 비를 감소시키기 위해 N₂ 기체를 사용한 H₂ 희석의 영향을 나타낸다. 인코넬 합금 반응기 (내부 치수: 0.95 cm (0.375 인치) (id), 46 cm (18 인치) 길이)에, 탄소 상에 1.0 % (w/w)의 Rh 및 1.0 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 2.0 g의 촉매를 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 200 sccm H₂를 사용하여 촉매를 활성화시켰다. 이어서, 반응기의 온도를 600°C로 증가시키고, MeSiCl₃을 2.0 mL/h의 유량으로 시린지 펌프를 통해 반응기 내로 공급하였다. 200 sccm 내지 700 sccm 범위의 H₂ 기체 유동 및 0 sccm 내지 500 sccm 범위의 N₂ 기체 유동을 사용하였고, H₂를 N₂ 기체로 희석하고 1034.2 kPa (150 psig)의 반응 압력에서 반응을 실행함으로써 총 기체 유동을 700 sccm에서 유지하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였고 결과 (4 내지 6회 실행의 평균)가 하기 표 21에 나타나있다.

[표 21]

600°C 및 1034.2 kPa (150 psig) 반응 압력에서 1.0 wt% Rh-Re/C 촉매를 사용한 HSiCl₃ 생성에 대한, N₂를 사용한 H₂ 희석의 영향.

N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	MeSiCl ₃ /H ₂ 몰 비	MeSiCl ₃ 전환율 (wt %)	선택성 (wt %)				SiH 수율 (wt %)
				HCl	MeHSiCl ₂	SiCl ₄	SiH	
0	700	0.0100	92.1	0.3	2.2	32.0	65.5	60.4
200	500	0.0140	74.7	0.0	7.9	32.1	60.0	44.8
500	200	0.0351	49.0	0.0	15.4	37.2	47.4	23.2

Me = 메틸; SiH = H₂SiCl₂ + HSiCl₃

[0115] 표 21에 나타난 바와 같이, 결과는, 유사한 반응 압력에서 N₂에 의한 H₂ 희석이 MeSiCl₃ 전환율 및 HSiCl₃ (TCS), H₂SiCl₂ (DCS) 선택성을 감소시키고, SiCl₄ 및 MeHSiCl₂를 증가시키는 것으로 나타났다.

[0116] 실시예 21: H₂ 희석 반응에 대한 반응 압력의 영향. 이 실시예는 H₂ 희석 반응에 대한 압력의 영향을 나타낸다. 인코넬 합금 반응기 (내부 치수: 0.95 cm (0.375 인치) (id), 46 cm (18 인치) 길이)에, 탄소 상에 1.0 % (w/w)의 Rh 및 1.0 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 2.0 g의 촉매를 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 200 sccm H₂를 사용하여 촉매를 활성화시켰다. 이어서, 반응기의 온도를 600°C로 증가시키고, MeSiCl₃을 2.0 mL/h의 유량으로 시린지 펌프를 통해 반응기 내로 공급하였다. 100 sccm 내지 700 sccm 범위의 H₂ 기체 유동 및 0 sccm 내지 600 sccm 범위의 N₂ 기체 유동을 사용하였고 H₂를 N₂ 기체로 희석하고 1034.2 kPa (150 psig)의 반응 압력에서 성분들을 접촉시킴으로써 총 기체 유동을 700 sccm에서 유지하였다. 반응 압력을 1034.2 kPa로 부

터 2757.9 kPa까지 (150 psig로부터 400 psig까지) 변화시켰다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였고 결과 (4 내지 6회 실행의 평균)가 하기 표 22a 및 표 22b에 나타나 있다.

[0120] [표 22a]

600°C에서 1.0 wt% Rh-Re/C 촉매를 사용하는, N₂에 의한 H₂ 회석에 대한 압력의 영향.

항목	N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	MeSiCl ₃ /H ₂ 몰 비	MeSiCl ₃ 전환율 (wt%) @		
				1034.2 kPa (150psig)*	1723.7 kPa (250psig)*	2757.9 kPa (400psig)*
1	0	700	0.0100	92.1	97.2	N/d
2	200	500	0.014	74.7	89.4	89.7
3	500	200	0.0351	49.0	62.0	69.3
4	600	100	0.0699	N/d	37.8	46.5

[0121]

[0122] [표 22b]

항목	SiH 선택성 (wt%) @		
	1034.2 kPa (150psig)*	1723.7 kPa (250psig)*	2757.9 kPa (400psig)*
1	65.5	65.9	N/d
2	60.0	65.5	66.2
3	47.4	53.2	56.8
4	N/d	39.0	43.3

Me = 메틸; SiH = H₂SiCl₂ + HSiCl₃; *반응 압력; N/d는 측정되지 않음을 의미함.

[0123]

표 22a 및 표 22b에서, 결과는, 실시예 20에서 나타난 H₂ 회석 반응에서의 감소된 MeSiCl₃ 전환율 및 SiH (HSiCl₃ + H₂SiCl₂) 선택성이 실시예 21에서는 반응 압력을 증가시킴으로써 개선될 수 있음을 나타낸다 (표 22의 항목 1을 항목 2 내지 항목 4와 비교). 예를 들어, 700 sccm H₂ 유동 (MeSiCl₃/H₂ 비 = 0.0100)에서의 MeSiCl₃ 전환율 및 SiH 선택성은, N₂ 회석 조건 하에 약 1723.7 kPa (250 psig)으로 반응 압력을 증가시킴으로써, 더 낮은 H₂ 유동 (500 sccm) 및 더 높은 MeSiCl₃/H₂ 비 (0.0140)에서 달성할 수 있다. 더 높은 반응 압력 (>2757.9 kPa (>400 psig))에서는, 유사한 반응 성능을 훨씬 더 낮은 H₂ 유동 및 더 높은 MeSiCl₃/H₂ 비에서 달성할 수 있다.

[0125]

실시예 22: 반응기 구성 재료의 영향. 이 실시예는 본 방법의 반응성 (전환율 또는 수율) 및 선택성에 대한 반응기 구성 재료(material of construction; MOC)의 영향을 나타낸다. 3가지 상이한 유형의 반응기 (모두 내부 치수: 0.95 cm (0.375 인치) (id), 46 cm (18 인치) 길이를 가짐) 중 하나를 사용하였다: 반응기 MOC (a) 인코넬 합금 반응기; (b) 석영 유리 라이닝된 반응기; 또는 (c) 스테인리스강 반응기. 개별적인 실험에서, 각각의 반응기에, 탄소 상에 4.7 % (w/w)의 Rh 및 4.7 % (w/w)의 Re 둘 모두를 포함하는 약 2.0 g의 촉매를 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 200 sccm H₂를 사용하여 촉매를 활성화시켰다. 이어서, 반응기의 온도를 600°C로 증가시키고, MeSiCl₃을 2.0 mL/h의 유량으로 시린지 펌프를 통해 반응기 내로 공급하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 반응을 5 내지 6시간 동안 계속하였다. 이러한 절차를 각각의 상이한 반응기를 사용하여 상이한 MeSiCl₃/H₂ 몰 비에서 반복하였고, 결과가 하기 표 23에 나타나 있다.

[0126] [표 23]

600°C에서 4.7 wt% Rh-Re/C 촉매를 사용한, 상이한 반응기에서의 HSiCl₃ 생성의 비교.

반응기 MOC	MeSiCl ₃ /H ₂ 몰 비	MeSiCl ₃ 전환율 (wt%)	선택성 (wt%)				SiH 수율 (wt%)
			HCl	MeHSiCl ₂	SiCl ₄	총 SiH	
인코넬	0.071	75.3	2.0	6.2	51.9	39.8	30.0
석영 유리	0.071	70.0	1.18	7.6	44.5	46.7	32.7
스테인리스	0.071	91.6	1.55	0.4	72.8	25.2	23.1
인코넬	0.012	80.3	0.13	5.3	32.5	62.0	49.8
석영 유리	0.012	78.3	0.59	5.3	32.8	61.3	48.0
스테인리스	0.012	94.2	1.38	0.6	50.4	47.6	44.8

Me = 메틸; SiH = H₂SiCl₂ + HSiCl₃

[0127]

[0128] 표 23에 나타난 바와 같이, 결과는, 높은 철 함량 (Fe 함량 \geq 50 wt%)을 갖는 반응기가 높은 SiH 선택성에는 불리함을 시사한다. 적합한 반응기 재료는 낮은 철 함량을 포함한다.

[0129] 실시예 23: 탄소 상 Rh. 이 실시예는 반응의 반응성 및 선택성에 대한 4.7% Rh/C 촉매의 영향을 나타낸다. 스테인리스강 반응기 (내부 치수: 1.9 cm (0.75 인치) 내경 (id), 46 cm (18 인치) 길이)에, 탄소 상에 4.7% (w/w)의 Rh를 포함하는 약 2.0 g의 촉매를 로딩하였다. 500°C에서 2시간 동안 100 sccm H₂를 사용하여 촉매를 활성화시켰다. 이어서, 반응기의 온도를 500°C에서 유지하거나 아니면 600°C로 증가시키고, MeSiCl₃을 2.0 mL/h의 유량으로 시린지 펌프를 통해 반응기 내로 공급하였다. 반응 압력은 689.8 내지 827.4 kPa (100 내지 120 psig)였다. 2시간 동안 드라이아이스 냉각 응축기에서 샘플을 수집하고 기체 크로마토그래피로 분석하였고, 결과가 하기 표 24에 나타나 있다.

[0130] [표 24]

Rh/C를 사용한 HSiCl₃ 생성. (Me = 메틸: SiH = H₂SiCl₂ + HSiCl₃)

온도 (°C)	H ₂ (sccm)	MeSiCl ₃ 전환율 (wt%)	선택성 (wt%)				SiH 수율 (wt%)
			HCl	MeHSiCl ₂	SiCl ₄	총 SiH	
500	100	19.8	0.08	21.9	47.4	30.7	6.1
600	100	73.4	0.11	4.0	56.8	39.2	28.7

[0131]

[0132] 실시예 24: 탄소 상 Rh. 유동 반응기에서, 약 0.3 g의, 탄소 상 7.3 wt% Rh를 유리관 내에 로딩하였다. 450°C에서 15시간 이상 동안 10 sccm H₂를 사용하여 촉매의 활성화를 수행하였다. 반응기의 온도를 300°C로 감소시키고, MeSiCl₃ 버블러를 통해 H₂를 통과시켜 반응을 시작하였다. 반응 스트림으로부터 샘플을 취하고 온라인 스위칭 밸브를 사용하여 분석용 GC에 주입하였다. 다음 조건들을 변화시키면서 반응을 실행하였다: 반응 온도, 수소의 유량, MeSiCl₃ 버블러 온도, 및 MeSiCl₃의 유량. 촉매 활성화 및 반응은 시스템에 배압을 가하지 않으면서 수행하였다. 하기 표 25에 열거된 조건에서 HSiCl₃을 생성하였다.

[0133] [표 25]

Rh/C를 사용한 MeSiCl₃의 HSiCl₃로의 전환

온도 (°C)	H ₂ (sccm)	MeSiCl ₃ (sccm)	버블러 온도 (°C)	HSiCl ₃ % 수율	MeHSiCl ₂ % 수율	SiCl ₄ % 수율	Me ₂ SiCl ₂ % 수율
300	10	0	25.2	0.0	0.0	3.9	0.1
400	10	0	25.7	0.6	0.7	1.6	0.4
500	10	0	26.3	1.1	2.5	2.8	0.6
600	10	0	26.8	2.4	6.4	5.1	0.7
700	10	0	27.4	10.1	5.5	18.6	1.0
700	10	0	15.6	11.0	6.5	16.6	0.8
700	10	0	0.7	14.5	6.9	19.5	0.6
700	10	0	-14.7	22.9	5.5	28.2	0.4
700	10	3	-12.9	6.9	0.0	91.7	-1.5
700	20	0	-14.7	20.5	6.6	23.1	0.4
800	10	0	-15.5	25.1	0.0	73.3	-1.5

[0134]

[0135] 표 25의 결과는 Rh/C가 선택적으로 HSiCl₃을 산출하고 상대적으로 알킬HSiCl₂는 거의 또는 전혀 산출하지 않음을 나타낸다.

[0136] 실시예 25: H₂ 희석 반응에 대한 반응 압력의 영향. 이 실시예는 반응 압력이 2757.9 kPa (400 psig) 대신에 2068.4 kPa (300 psig)인 점을 제외하고는 실시예 21, 항목 1을 반복하였다. MeSiCl₃ 전환율은 99.5 wt%였고 SiH 선택성은 65.6 wt%였다 (Si = H₂SiCl₂ + HSiCl₃이고; N/d는 측정되지 않음을 의미함). 결과는, 실시예 20에서 나타난 H₂ 희석 반응에서의 감소된 MeSiCl₃ 전환율 및 SiH (HSiCl₃ + H₂SiCl₂) 선택성이 실시예 21에서는 반응 압력을 증가시킴으로써 개선될 수 있음을 나타낸다.