



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0041631  
(43) 공개일자 2015년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 7/12 (2006.01) C07F 7/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07F 7/122 (2013.01)  
C07F 7/14 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7003783  
(22) 출원일자(국제) 2013년08월13일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2015년02월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/054611  
(87) 국제공개번호 WO 2014/028417  
국제공개일자 2014년02월20일  
(30) 우선권주장  
61/682,362 2012년08월13일 미국(US)

(71) 출원인  
다우 코닝 코포레이션  
미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그  
로드 2200  
(72) 발명자  
코퍼놀 애런  
미국 켄터키주 40014 크레스트우드 호스슈 코트  
3104  
호너 캐서린  
미국 켄터키주 41008 캐롤턴 스카이라인 드라이브  
1114  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장훈

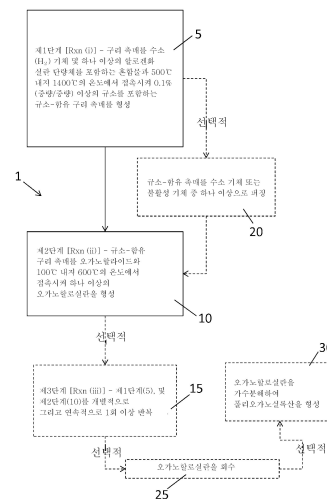
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 수소, 할로실란 및 오가노할라이드를 구리 촉매 상에서 2단계 공정으로 반응시킴에 의한 오가노할로실란의 제조 방법

(57) 요약

본 출원은 다음 2단계 공정으로 오가노할로실란을 제조하는 방법에 관한 것이다: 구리 촉매를 수소 기체 및 할로겐화 실란과 접촉시켜 규소-함유 구리 촉매를 형성하는 단계 (i); 및 상기 규소-함유 구리 촉매를 오가노할라이드와 접촉시켜 오가노할로실란을 형성하는 단계 (ii).

대표도 - 도1



(72) 발명자

**잔만치 크리쉬나**

미국 켄터키주 41042 플로렌스 #821 코린디언 드라이브 1601

**카트슬리스 디미트리스**

미국 미시간주 48642 미들랜드 와일드플라워 씨클 5810

**라스 로버트**

미국 미시간주 48642 미들랜드 모닝 던 드라이브 2437

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하나 이상의 오가노할로실란의 제조 방법으로서, 상기 방법이

구리 촉매를 수소 ( $H_2$ ) 기체 및 하나 이상의 할로젠화 실란 단량체를 포함하는 혼합물과 500℃ 내지 1400℃의 온도에서 접촉시켜 0.1% (중량/중량) 이상의 규소를 포함하는 규소-함유 구리 촉매를 형성하는 제1단계 [Rxn (i)]; 및

상기 규소-함유 구리 촉매를 오가노할라이드와 100℃ 내지 600℃의 온도에서 접촉시켜 하나 이상의 오가노할로실란을 형성하는 제2단계 [Rxn (ii)]의 개별적이고 연속적인 단계들을 포함하고,

여기에서 상기 할로젠화 실란 단량체는  $RSiX_3$ ,  $HSiX_3$ , 또는 그의 혼합물을 포함하고; 그리고 선택적으로 그에 첨가되는  $SiX_4$ 를 갖고, R은 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, X는 클로로, 브로모, 플루오로, 또는 요오도기로서 독립적으로 선택되고,

여기에서 상기 구리 촉매는 구리, 및 구리와 금, 마그네슘, 칼슘, 세슘, 주석, 니켈 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 혼합물로부터 선택되는, 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 할로젠화 실란 단량체의 일부로서 첨가된 상기 선택적인  $SiX_4$ 는 사염화규소인 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 개별적이고 연속적인 제1 및 제2단계가 1회 이상 반복되는 제3단계 [Rxn (iii)]를 더 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Rxn (i)에서 형성된 상기 규소-함유 구리 촉매를, Rxn (ii)에서 상기 촉매를 오가노할라이드와 접촉시키기 전에, 수소 기체 또는 불활성 기체 중 적어도 하나를 이용하여 퍼징 (purging)하는 것을 더 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 규소-함유 구리 촉매를 수소 기체로 먼저 퍼징하고, 그 후 이어서 불활성 기체로 퍼징하는 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 촉매가 촉매의 총 중량의 0.1 내지 80% (중량/중량)의 양으로 구리를 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 촉매가 금속 산화물 또는 탄소계 지지체를 더 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 촉매가 구리 및 니켈을 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 9

제6항에 있어서, 상기 지지체가 활성탄인 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,  $R_{Xn}$  (i)에서 형성된 상기 규소-함유 구리 촉매가 규소-함유 구리 촉매의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 55% (중량/중량)의 규소를 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 수소 기체 대 임의의 선택적인  $SiX_4$ 를 포함하는 할로겐화 실란 단량체의 몰 비는 10:1 내지 1:1인 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화 실란 단량체에서, R은 메틸기이고, X는 클로로기인 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 오가노할라이드는 화학식  $R'X'$ 를 갖고, 여기에서 R'는  $C_1$ - $C_{10}$ 의 알킬기 또는  $C_4$ - $C_{10}$ 의 사이클로알킬기이고, X'는 클로로, 브로모, 플루오로, 또는 요오도기인 제조 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 R'는 메틸기이고, X'는 클로로기인 제조 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 오가노할로실란은 화학식  $R''SiX''_2$ 를 갖고, 여기에서 R''는  $C_1$ - $C_{10}$ 의 알킬기, 또는  $C_4$ - $C_{10}$ 의 사이클로알킬기이고, X''는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도기인 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, R''는 메틸기이고, X''는 클로로기인 제조 방법.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 오가노할로실란의 회수 단계를 더 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 수소 기체 및 할로겐화 실란 단량체와 접촉하는 상기 구리 촉매의 체류 시간은 500℃ 내지 950℃의 온도에서 0.1 초 내지 45 분인 제조 방법.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 상기 오가노할로실란을 가수분해하여 폴리오가노실록산을 형성하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 20

제19항의 방법에 의해서 형성된 폴리오가노실록산.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명의 개시내용은 일반적으로 오가노할로실란의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 개시내용은 (i) 구리 촉매를 수소 기체 및 하나 이상의 할로겐화 실란 단량체의 혼합물과 접촉시켜 규소-함유 구리 촉매를 형성하는 단계, 및 (ii) 규소-함유 구리 촉매를 오가노할라이드와 접촉시켜 하나 이상의 오가노할로실란을 형성

[0001]

하는 단계의, 개별적이고 연속적인 단계들을 포함하는 방법에 따른 오가노할로실란의 제조에 관한 것이다.

[0002] 이 섹션에서 이루어진 서술은 단지 본 발명의 개시내용에 관련된 배경정보를 제공하는 것이지, 선행 기술을 구성하는 것은 아닐 수 있다. 각종 상이한 산업 및 시장으로 판매될 수 있는 광범위한 폴리오가노실록산은 오가노할로실란의 가수분해를 통하여 생산된다. 전형적으로, 이들 오가노할로실란은 뮐러-로초우 직접 공정 (Mueller-Rochow Direct Process)을 이용하여 상업적으로 제조되며, 이는 구리 촉매 및 각종 촉진제 존재 하에서 염화메틸과 같은 오가노할라이드를 0가 규소 상에 통과시켜서 오가노할로실란의 혼합물을 생산하는 것을 포함한다. 이 오가노할로실란의 혼합물은 그 후 정제되거나 및/또는 개별 성분으로 분리된다. 다이메틸다이클로로실란은 이러한 뮐러-로초우 직접 공정을 이용하여 생산된 오가노할로실란의 한 예이다.

[0003] 0가 규소를 제조하는데 이용된 통상의 공정은 극히 높은 온도에서 전기 아크 노 (electric arc furnace)에서의  $\text{SiO}_2$ 의 탄소열 환원 (carbothermic reduction)을 포함한다. 이 공정에서, 극히 고온의 생성은 현저한 양의 에너지 투입을 필요로 하며, 이는 궁극적으로 0가 규소의 제조에 상당한 비용을 추가시킨다. 0가 규소의 생산과 관련된 높은 비용은 오가노할로실란 제조와 관련된 전체 생산 비용에 추가된다.

[0004] 뮐러-로초우 직접 공정에 추가하여, 다이오가노다이할로실란은 사염화규소 및 각종 메틸클로로실란의 알킬화에 의하여 생산되어 왔는데, 이는 고온에서 미세하게 나누어진 알루미늄 또는 아연 상으로 이들 클로로실란의 증기를 알킬 할라이드와 함께 통과시킴으로써 수행된다. 그러나, 이러한 공정은 다량의 염화알루미늄 또는 염화아연 부산물의 생성을 야기하는데, 이는 상업적인 규모로 처분하는데 많은 비용이 든다. 그러한 부산물의 처분은 다이오가노다이할로실란과 같은 오가노할로실란의 생산과 관련된 생산 비용에도 추가된다.

[0005] 상기 기재된 기존 공정(들)과 관련된 하나 이상의 문제를 다루는 오가노할로실란의 형성을 위한 대안적인 방법의 개발은 계속적으로 바람직하다. 적용성의 추가 영역은 본 명세서에서 제공된 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

[0006] 상세한 설명 및 구체적인 실시예는 단지 예시 목적으로 의도되며, 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것이 아님이 이해되어야 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0007] 본 명세서에 기재된 도면은 단지 예시 목적을 위한 것이며, 어떠한 식으로든 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것이 아니다.

도 1은 본 개시내용의 교시에 따른 오가노할로실란을 형성하는데 사용된 방법의 도식적 표현이다.

### 발명의 내용

본 개시내용의 방법은 하나 이상의 오가노할로실란을 생산하기 위하여 할로젠화 실란 단량체를 일반적으로 이용한다. 많은 할로젠화 실란 단량체는 다른 산업 공정의 부산물이거나 또는 0가 규소를 형성하는데 요구되는 것보다 더욱 적은 에너지를 이용하여 생산되기 때문에, 본 발명의 개시내용의 방법은 다수의 이익을 제공한다. 예로서, 이 방법의 이용은 오가노할로실란을 생산하기 위하여 사용되는 통상의 방법보다 더욱 경제적인 수 있다. 대안적으로, 이 방법의 이용은 많은 처분 비용을 필요로 하는 다량의 금속 할라이드 부산물을 생산하지 않는다. 추가적으로, 본 개시내용의 방법은 다른 오가노실란에 비하여 더욱 가치 있는 다이오가노다이할로실란의 형성에 대해 더 좋은 선택성을 제공한다. 본 개시내용의 방법에 의하여 생산된 다이오가노다이할로실란은 각종 산업 및 적용에서의 이후 이용을 위한 폴리오가노실록산을 생산할 수 있는 본 기술분야에 알려진 임의의 공정을 이용하여 가수분해될 수 있다.

본 개시내용의 방법은 2 개의 개별적이고 연속적인 단계들을 포함한다. 제1단계,  $\text{Rxn (i)}$ 는 구리 촉매를 수소 ( $\text{H}_2$ ) 기체 및 하나 이상의 할로젠화 실란 단량체를 포함하는 혼합물과 약  $500^\circ\text{C}$  내지 약  $1400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 접촉시켜 0.1% (중량/중량) 이상의 규소를 포함하는 규소-함유 구리 촉매를 형성하는 것을 포함한다. 제2단계,  $\text{Rxn (ii)}$ 는 상기 규소-함유 구리 촉매를 오가노할라이드와 약  $100^\circ\text{C}$  내지 약  $600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 접촉시켜 하나 이상의 오가노할로실란을 형성하는 것을 포함한다. 대안적으로, 오가노할로실란은 다이오가노다이할로실란이다.

이 방법의  $\text{Rxn (i)}$ 에서 사용된 할로젠화 실란 단량체는  $\text{RSiX}_3$ ,  $\text{HSiX}_3$ , 또는 그의 혼합물을 포함하고; 그리고 선택적으로 그에 첨가되는  $\text{SiX}_4$ 를 갖고, R은 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, X는 클로로,

브로모, 플루오로, 또는 요오도기로서 독립적으로 선택된다. 대안적으로, X는 클로로기로, 할로젠화 실란 단량체의 일부로서 추가된 선택적인  $\text{SiX}_4$ 는 사염화규소이다. 대안적으로, R은 메틸기이다. 할로젠화 실란 단량체의 일부로서, 임의의 선택적인  $\text{SiX}_4$ 를 포함하여, 본 방법에 사용된 할로젠화 실란 단량체에 대한 수소 기체에 대한 몰 비는 10:1 내지 1:1의 범위이다.

본 방법의 Rxn (i)에 사용된 구리 촉매는 구리로 구성되거나, 또는 구리와 금, 마그네슘, 칼슘, 세슘, 주석, 니켈 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 혼합물로 구성되고; 대안적으로 구리 촉매는 구리 및 니켈의 혼합물이다. 구리 촉매는 선택적으로 금속 산화물 또는 탄소계 지지체를 포함할 수 있고; 대안적으로 지지체는 활성탄이다. 당업자는, 본 발명의 개시내용의 범주를 벗어나지 않으면서 구리 촉매가 불순물, 또는 이에 제한되지는 않지만 규소를 포함하는, 다양한 양의 기타 금속 또는 비금속 원소를 포함할 수 있음을 이해할 것이다. 예로서, 구리 촉매는 이하에서 기재되는 바와 같은 선택적인 제3공정 단계 Rxn (iii)에 따라 재생되는, Rxn (ii)에 미리 노출된 구리 실리사이드 촉매일 수 있거나, 또는 상기 촉매는 다른 금속 실리사이드로부터 유도될 수 있다. 지지되지 않은 구리 촉매는 일반적으로 촉매의 총 중량의 0.1 내지 약 100% (중량/중량)의 범위의 양의 구리를 포함한다. Rxn (i)에서 형성된 규소-함유 구리 촉매는, 규소-함유 구리 촉매의 총 중량을 기준으로 약 1% 내지 약 45% (중량/중량)의 규소를 일반적으로 포함한다.

본 개시내용의 또 다른 측면에 따라, 수소 기체 및 할로젠화 실란 단량체와 계약하는 구리 촉매의 체류시간은 약 0.1 초 내지 약 45 분이다. 수소 기체 및 할로젠화 실란 단량체가 구리 촉매와 접촉하는 온도는 약 500℃ 내지 약 950℃이다.

본 방법의 Rxn (ii)에 사용된 오가노할라이드는 일반식  $\text{R}'\text{X}'$ 를 갖고, 여기에서 R'는  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬기 또는  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  사이클로알킬기이고, X'는 클로로, 브로모, 플루오로, 또는 요오도기이다. 대안적으로, R'는 메틸기이고, X'는 클로로기이다.

본 방법은 개별적이고 연속적인 Rxn (i) 및 Rxn (ii)가 1회 이상 반복되는 제3단계 Rxn (iii)을 더 포함할 수 있다. 선택적으로, 본 방법은 Rxn (ii)에서 상기 촉매를 오가노할라이드와 접촉시키기 전에, Rxn (i)에서 형성된 규소-함유 구리 촉매를 수소 기체 또는 불활성 기체 중 적어도 하나로 퍼징 (purging)하는 것도 포함할 수 있다. 대안적으로, 규소-함유 구리 촉매는 수소 기체로 먼저 퍼징되고, 그 후 이어서 불활성 기체로 퍼징된다.

본 개시내용의 한 측면에 따라, 본 개시내용의 방법을 이용하여 형성된 오가노할로실란은 화학식  $\text{R}''_2\text{SiX}''_2$ 를 갖는 다이오가노다이할로실란일 수 있고, 여기에서 R''는  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬기 또는  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  사이클로알킬기이고, X''는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도기이다. 대안적으로, R''는 메틸기이고, X''는 클로로기이다. 대안적으로, 오가노할로실란은 바람직한 경우 분리 또는 정제될 수 있는 각종 오가노할로실란의 혼합물이다. 따라서, 본 개시내용의 또 다른 측면에 따라, 본 방법은 오가노할로실란 또는 대안적으로 다이오가노다이할로실란의 회수 단계를 더 포함할 수 있다.

추가적 적용 영역이 본 명세서에 제공된 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명 및 구체적인 실시예에는 단지 예시 목적으로 의도되며, 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것이 아님이 이해되어야 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008]

하기의 상세한 설명은 본질적으로 단지 예시적이며 어떠한 식으로든 본 발명 또는 그의 적용 또는 사용을 제한하고자 하는 것이 아니다. 상세한 설명 전반에서, 상응하는 참조 부호는 유사하거나 상응하는 부분 및 특징부를 지시하는 것으로 이해되어야 한다.

[0009]

본 개시내용은 하나 이상의 오가노할로실란의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 둘 이상의 개별적이고 연속적인 단계들의 이용을 일반적으로 포함한다. 도 1 참조시, 방법 (1)에서 Rxn (i)으로서도 지칭되는 제1단계 (5)는 구리 촉매를 수소 ( $\text{H}_2$ ) 기체 및 하나 이상의 할로젠화 실란 단량체를 포함하는 혼합물과, 약 500℃ 내지 1400℃의 온도에서 접촉시켜, 0.1% (중량/중량) 이상의 규소를 포함하는 규소-함유 구리 촉매를 형성하는 것을 포함한다. Rxn (ii)로서도 지칭되는 제2단계 (10)는 Rxn (i)에서 형성된 규소-함유 구리 촉매를 오가노할라이드와, 약 100℃ 내지 약 600℃의 온도에서 접촉시켜, 하나 이상의 오가노할로실란, 대안적으로 하나 이상의 다이오가노다이할로실란을 형성하는 것을 포함한다.

[0010]

구리 촉매는 구리로 구성되거나, 또는 구리와 금, 마그네슘, 칼슘, 세슘, 주석, 니켈 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 혼합물로 구성된다. 대안적으로, 구리 촉매는 구리 및 니켈의 혼합물이다. 당업자는, 본 개

시내용의 범주를 벗어나지 않으면서 구리 촉매가 불순물 또는, 이에 제한되지는 않지만 규소를 포함하는, 다양한 양의 기타 금속 또는 비금속 원소를 포함할 수 있음을 이해할 것이다. 예로서, 구리 촉매는 이하에서 기재되는 바와 같은 선택적인 제3공정 단계 Rxn (iii)에 따라 재생되는 Rxn (ii)에 미리 노출된 규소-함유 촉매일 수 있거나, 또는 상기 촉매는 이에 제한되지 않지만 구리 실리사이드를 포함하는 금속 실리사이드로부터 유래될 수 있다. 구리 촉매는 선택적으로 금속 산화물 또는 탄소계 지지체; 대안적으로, 활성탄 지지체를 포함할 수 있다. 다시 말하면, 구리 촉매는 지지된 또는 지지되지 않은 촉매일 수 있다. 지지체의 예에는 이에 제한되지는 않지만, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 및 규소의 산화물; 활성탄; 탄소 나노튜브; 풀러렌 (fullerene); 및 탄소의 기타 동소체 형태가 포함된다. 본 개시내용의 한 측면에 따르면, 지지체는 활성탄이다.

[0011] 지지되지 않은 구리 촉매는, 촉매의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.1% 내지 약 100% (중량/중량)의 구리를 포함한다. 대안적으로, 지지되지 않은 구리 촉매는, 촉매의 총 중량을 기준으로, 0.1% 내지 약 80% (중량/중량); 대안적으로, 약 1% 내지 80% (중량/중량); 대안적으로, 약 10% 내지 약 80% (중량/중량); 대안적으로, 약 40% 내지 약 80% (중량/중량)의 구리를 포함한다.

[0012] 구리 촉매가 지지체를 포함하는 경우, 촉매는 0.1 내지 100% 미만 (중량/중량), 대안적으로 0.1 내지 약 80% (중량/중량); 대안적으로 0.1 내지 약 50% (중량/중량), 대안적으로 0.1 내지 약 35% (중량/중량)의 구리 또는 금속 혼합물을 전형적으로 포함하며, 이는 지지체 및 구리 또는 금속 혼합물의 조합된 중량을 기준으로 한다.

[0013] 구리 촉매는 이에 제한되지는 않지만, 덩어리 (lump), 과립, 플레이크 (flake), 분말 및 나노입자를 포함하는 당업자에게 알려진 임의의 물리적 형태를 취할 수 있다. 지지되지 않은 구리 촉매의 몇몇 특정 예에는, 이에 제한되지는 않지만, 금속성 (metallic) 구리; 금속성 구리 및 금속성 니켈의 혼합물; 금속성 구리 및 금속성 금의 혼합물; 금속성 구리, 금속성 금 및 염화마그네슘의 혼합물; 금속성 구리, 금속성 금 및 황의 혼합물; 금속성 구리 및 주석의 혼합물; 금속성 구리 및 세슘의 혼합물; 및 금속성 구리 및 염화 칼슘의 혼합물이 포함된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "금속성"은, 그 금속이 0의 산화 수를 갖는 것을 의미한다. 지지된 구리 촉매의 몇몇 특정 예들로는, 이에 제한되지 않지만, 활성탄 지지체 내에 분산된 상기 기재된 지지되지 않은 구리 촉매가 포함된다.

[0014] 본 개시내용의 지지된 및 지지되지 않은 구리 촉매는 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예로서, 지지되지 않은 촉매의 한 제조 공정은 각종 금속을 함께 혼합하여 구리 촉매를 형성하는 것을 포함한다. 대안적으로, 이에 제한되지는 않지만 할라이드, 아세테이트, 질산염, 및 카르복실레이트 염을 포함하는 금속 염이 예정된 또는 바람직한 비율로 먼저 혼합된 후 이어서 알려진 환원 공정 처리될 수 있다. 지지된 구리 촉매의 제조를 예증하기 위하여, 다른 것들 중, 그러한 한 환원 공정이 특정 실시예로서 하기 기재된다. 이러한 공정은 다른 것들은 환원시키지만 염화마그네슘과 같은 일부 염은 환원되지 않은 채로 남길 수 있다.

[0015] 지지된 구리 촉매는 예로서, 염화 제2구리와 같은 구리염을 물 또는 산과 같은 용매 중에서 조합하고, 그 혼합물을 지지체에 적용하고, 지지체의 표면 상에서 구리 염을 환원시켜 제조할 수 있다. 예로서,  $\text{CuCl}_2$ 는 물 또는 염산 내에 용해되고 활성탄과 혼합될 수 있다. 과량의  $\text{CuCl}_2$  용액은 그 후 제거되고, 활성탄- $\text{CuCl}_2$  혼합물은 건조될 수 있다.  $\text{CuCl}_2$ 는 그 후 활성탄 지지체 상에서 수소를 이용하여  $500^\circ\text{C}$ 에서 환원되어, 지지된 구리 촉매를 제공할 수 있다. 당업자는 환원이 뒤따르는 금속성 염의 첨가 단계가 본 개시내용의 범주를 벗어나지 않으면서 각각 단일 단계로서 실시될 수 있거나, 또는 다단계 공정을 포함할 수 있음을 이해할 것이다. 지지된 및 지지되지 않은 구리 촉매 제조의 추가적인 예는 본 명세서에 기재된 실시예, 및 공동계류 중인, 2011년 3월 31일 출원된 특허출원 PCT/US2011/030683호에서 제공되며, 그의 전체 내용은 본 명세서에 참고로서 통합된다.

[0016] 할로겐화 실란 단량체는  $\text{RSiX}_3$ ,  $\text{HSiX}_3$ , 또는 이의 혼합물을 포함하고; 선택적으로  $\text{SiX}_4$ 가 그에 첨가되며, R은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, X는 클로로, 브로모, 플루오로, 또는 요오도기로서 독립적으로 선택된다. 대안적으로 R은 메틸 또는 에틸기이고, X는 클로로 또는 브로모기이다. 할로겐화 실란 단량체의 몇몇 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 트라이클로로실란, 트라이브로모실란, 메틸트라이클로로실란, 메틸트라이브로모실란, 에틸트라이클로로실란, 에틸트라이브로모실란, 또는 그의 혼합물이 포함된다. 할로겐화 실란 단량체의 일부로서 포함될 수 있는 선택적인 사할로겐화 규소,  $\text{SiX}_4$ 의 몇몇 예로는, 사염화규소, 사브로화규소, 사요오드화규소, 및 사플루오르화규소; 대안적으로 사할로겐화 규소는 사염화규소이다. 구리 촉매와 접촉되는, 수소 대 존재하는 임의의 선택적인 사염화규소를 포함하는 할로겐화 실란의 물 비는 10,000:1 내지 0.01:1, 대안적으로 약 100:1 내지 0.1:1, 대안적으로 약 20:1 내지 약 1:1, 대안적으로 약 10:1 내지 약



1:1의 범위이다.

[0017] 방법 (1)의 제1단계 (5) 즉, Rxn (i)에 사용된 반응기 시스템은 기체를 고체 재료와 조합 및 반응시키는데 적합한, 당업자에게 알려진 임의의 반응기를 포함할 수 있다. 예로서, 적합한 반응기 구조로는, 이에 제한되지는 않지만, 충전된 베드 (packed bed), 교반 베드, 진동 베드, 이동 베드, 재순환 베드, 또는 유동화 베드가 포함된다. 재순환 베드 이용시, 규소-함유 구리 촉매는 Rxn (i)을 수행하기 위하여 사용되는 제1베드로부터 Rxn (ii)를 실시하기 위하여 사용되는 제2베드로 순환될 수 있다. 반응을 촉진 또는 제어하는 것이 바람직한 경우, 반응기 시스템은 반응 온도를 제어하기 위한 수단을 포함할 수 있다. 수소 기체 및 할로젠화 실란 단량체가 구리 촉매와 접촉할 수 있는 온도는 약 500℃ 내지 1400℃; 대안적으로 약 500℃ 내지 약 1200℃; 대안적으로 약 500℃ 내지 약 950℃의 범위일 수 있다. 수소 기체 및 할로젠화 실란 단량체가 구리 촉매와 접촉하는 압력은 대기압 아래, 대기압 또는 대기압 초과일 수 있다. 예로서, 약 500℃ 내지 1400℃의 온도에서, 압력은 약 100 내지 2000 킬로파스칼 게이지 (kPag); 대안적으로 약 100 내지 약 1000 kPag; 대안적으로 약 100 내지 약 800 kPag의 범위일 수 있다. 수소 기체 및 할로젠화 실란 단량체는 반응기에 동시에 공급될 수 있지만; 그러나, 별개의 펄스 (pulse)에 의한 것과 같은 다른 조합 방법도 본 개시내용의 범주 내에 있는 것으로 본다.

[0018] 구리 촉매가 수소 및 할로젠화 실란 단량체와 접촉되는 체류 시간은 규소-함유 구리 촉매를 형성하기에 충분한도록 예정된다. 예로서, 구리 촉매가 수소 및 사할로젠화 규소와 접촉하기에 충분한 체류 시간은 전형적으로 0.01 초; 대안적으로 0.1 초 이상; 대안적으로 0.1 초 내지 약 5 시간; 대안적으로 0.1 초 내지 약 45 분; 대안적으로 0.1 초 내지 약 5 분이다. 대안적으로, Rxn 단계 (i)이 실시되는 체류 시간에 대한 상한치는 없다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, Rxn 단계 (i)의 "체류시간"은 연속 공정에서 구리 촉매가 반응기 시스템을 통과함에 따라 한 반응기 부피의 구리 촉매가 수소 및 할로젠화 실란 단량체와 접촉하는 동안의 시간 또는 배치 (batch) 공정에서 구리 촉매가 반응기 내에 위치되는 동안의 시간을 의미한다. 원하는 체류 시간은 연속 공정에서 구리 촉매의 유속 또는 배치 공정에서 단계의 기간을 조절함으로써 달성될 수 있다.

[0019] 방법 (1)의 단계 (5) 또는 Rxn (i)에서 사용된 것과 같은 구리 촉매는 충분한 양으로 존재한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 구리 촉매의 "충분한 양"은, 하기 기재된 바와 같이, 수소 및 할로젠화 실란 단량체가 구리 촉매와 접촉할 때, 규소-함유 구리 촉매를 형성하기에 충분한 촉매를 의미한다. 예로서, 충분한 양의 촉매는 0.01 mg 이상의 촉매/반응기 시스템 내 부피 cm<sup>3</sup>; 대안적으로 0.5 mg 이상의 촉매/반응기 부피 cm<sup>3</sup>; 대안적으로 1 내지 10,000 mg 촉매/반응기 부피 cm<sup>3</sup>이다.

[0020] 규소-함유 구리 촉매는, 존재하는 경우 임의의 지지체를 포함하는 규소-함유 구리 촉매의 총 중량을 기준으로, 0.1% 이상 (중량/중량), 대안적으로 0.1 내지 90% (중량/중량), 대안적으로 약 0.1% 내지 약 55% (중량/중량), 대안적으로 약 1% 내지 약 20% (중량/중량), 대안적으로 약 1% 내지 약 5% (중량/중량)의 규소를 포함한다. 규소-함유 구리 촉매 중 규소의 백분율은 표준 분석 시험을 사용하여 결정할 수 있다. 예를 들어, 규소의 백분율은 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법 (ICP-AES) 및 ICP 질량 분석법 (ICP-MS)을 사용하여 측정될 수 있다.

[0021] 다시 도 1을 참조하여, 방법 (1)의 제2단계 (10), 즉, Rxn (ii)에서, 규소-함유 구리 촉매는 약 100℃ 내지 약 600℃의 온도에서 오가노할라이드와 접촉하여 하나 이상의 오가노할로실란을 형성한다. 오가노할라이드는 화학식 R'X'를 갖고, 여기에서 R'는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 사이클로알킬이고, X'는 클로로, 브로모, 플루오로, 또는 요오도기이다.

[0022] R'로 표시되는 알킬기는 전형적으로 1 내지 10 개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는다. R'로 표시되는 사이클로기는 전형적으로 4 내지 10 개의 탄소 원자를 갖고; 대안적으로 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 적어도 3개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기는 분지형 또는 비분지형 구조를 가질 수 있다. 알킬기의 예에는, 이에 제한되지는 않지만, 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 데실이 포함된다. 사이클로알킬기의 예에는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 대안적으로 R'는 메틸기이고, X'는 클로로기이다. 오가노할라이드의 특정 예에는, 이에 제한되지는 않지만, 염화메틸, 브롬화메틸, 요오드화메틸, 염화에틸, 브롬화에틸, 요오드화에틸, 염화사이클로부틸, 브롬화사이클로부틸, 염화사이클로헥실, 및 브롬화사이클로헥실이 포함된다.

[0023] 당업자는 Rxn (ii)에서의 이용에 적합한 반응기 시스템이 Rxn (i)에서의 이용을 위해 앞서 기재된 반응기 시스템과 유사하거나 동일함을 이해할 것이다. 동일한 반응기 시스템이, Rxn (ii)에서 사용된 것과 같이, Rxn (i)



에 사용될 수 있다; 그러나, 별개의 또는 상이한 반응기 시스템이 본 개시내용의 범주를 벗어나지 않으면서 사용될 수도 있다. 그러한 반응기 시스템에서, 오가노할라이드는, Rxn (i)에서 생산된 규소-함유 구리 촉매를 사용하는 반응기 내로 오가노할라이드를 공급함으로써, 규소-함유 구리 촉매와 전형적으로 접촉된다. 오가노할라이드가 규소-함유 구리 촉매와 접촉되는 온도는 전형적으로 약 100℃ 내지 약 600℃; 대안적으로 약 200℃ 내지 약 500℃; 대안적으로 약 250℃ 내지 약 375℃이다.

[0024] 규소-함유 구리 촉매와 접촉되는 오가노할라이드의 체류시간은 오가노할라이드가 규소-함유 구리 촉매와 반응하여 오가노할로실란을 형성하기에 충분하다. 오가노할라이드와 접촉되는 규소-함유 구리 촉매의 체류시간은 전형적으로 약 1 분 이상; 대안적으로 약 5 분 이상; 대안적으로 1 분 내지 약 120 분; 대안적으로 5 분 내지 약 90 분; 대안적으로 5 분 내지 약 60 분이다. 대안적으로, Rxn 단계 (ii)가 실시되는 체류시간에 대한 상한치는 없다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, Rxn 단계 (ii)의 "체류시간"은 연속 공정에서 오가노할라이드가 반응기 시스템을 통과함에 따라 한 반응기 부피의 구리 촉매가 이 기체와 접촉하는 시간 또는 배치 공정에서 반응기 내에 위치되는 시간을 의미한다. 바람직한 체류시간은 오가노할라이드의 유속 또는 배치 공정 내 단계의 기간을 조절함으로써 달성될 수 있다.

[0025] 오가노할라이드가 Rxn (ii)에서 규소-함유 구리 촉매와 접촉하는 압력은 대기압 아래, 대기압 또는 대기압 초과일 수도 있다. 예로서, 압력은 전형적으로 약 100 내지 2000 킬로파스칼 게이지(kPag); 대안적으로 약 100 내지 약 1000 kPag; 대안적으로 약 100 내지 약 800 kPag이다.

[0026] 방법 (1)의 단계 (10) 또는 Rxn (ii)에서 사용된 규소-함유 구리 촉매는 "충분한 양"으로 존재한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "충분한 양"의 규소-함유 구리 촉매는, 오가노할라이드와 접촉될 때, 하기 설명되는 오가노할로실란을 형성하기에 충분한 촉매이다. 예로서, 충분한 양의 규소-함유 구리 촉매는 0.01 mg 이상의 촉매/반응기 부피  $\text{cm}^3$ ; 대안적으로 0.5 mg 이상의 촉매/반응기 부피  $\text{cm}^3$ ; 대안적으로 1 내지 10000 mg의 촉매/반응기 부피  $\text{cm}^3$ 이다.

[0027] Rxn (ii)는 전형적으로 규소-함유 구리 촉매 내 규소가 소비될 때까지, 예로서 예정된 한계 미만으로 떨어질 때까지 수행된다. Rxn (ii)가 중단 또는 연기되는, 규소-함유 촉매 내 규소의 양에 대한 예정된 한계는 전형적으로 그의 초기 중량 백분율의 100% (중량/중량) 미만; 대안적으로, 90% (중량/중량) 이하, 대안적으로 약 75% (중량/중량) 미만, 대안적으로 약 40% (중량/중량) 미만으로, 이는 임의의 지지체를 포함하는 촉매의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "규소-함유 구리 촉매 내 규소의 초기 중량 백분율"은, 규소-함유 구리 촉매가 Rxn (ii)에서 오가노할라이드와 접촉되기 전의 규소-함유 구리 촉매 내 규소의 중량 백분율을 의미한다. 규소-함유 구리 촉매 내 규소의 양은 오가노할로실란 생산 또는 대안적으로, 다이오가노다이할로실란 생산을 규소-함유 구리 촉매 내 규소의 중량 백분율에 대해 상관분석하고, 그 후 오가노할로실란 생산을 모니터링함으로써 모니터링 될 수 있거나, 또는 이는 규소-함유 구리 촉매에 대해 상기 기재된 것과 같이 결정될 수 있다.

[0028] 방법 (1)의 단계 (5) [Rxn (i)] 및 단계 (10) [Rxn (ii)]은 개별적이고 연속적으로 실시된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "개별적으로"는 Rxn (i) 및 Rxn (ii)가 중복 또는 동시에 일어나지 않음을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "연속적으로"는 본 방법에서 Rxn (i) 이후에 Rxn (ii)가 수행되지만; 하기에 기재된 바와 같은 추가적인 단계가 Rxn (i)과 (ii) 사이에 수행될 수 있음을 의미한다.

[0029] 도 1을 다시 한 번 참조하면, 본 개시내용의 방법 (1)은 Rxn (ii)가 연기 또는 중단된 후 일어나는 제3의 단계 (15) [Rxn (iii)]을 포함할 수도 있다. 이 제3단계 (15) [Rxn (iii)]는 제1단계 (5) 및 제2단계 (10)를 1회 이상 반복하는 것을 포함한다. 제1단계 [Rxn (i)] 반복시, Rxn (ii)로부터 사용된 규소-함유 구리 촉매는 수소 기체 및 할로젠화 실란 단량체를 포함하는 혼합물과 500℃ 내지 1400℃의 온도에서 접촉되어 0.1% (중량/중량) 규소를 포함하는 규소-함유 구리 촉매를 개량한다. 이 개량된 규소-함유 구리 촉매는 그 후, 오가노할라이드와 100℃ 내지 600℃의 온도에서 접촉시킴으로써 제2단계 (10) [Rxn (ii)]의 반복으로 처리되어 하나 이상의 오가노할로실란, 또는 대안적으로 하나 이상의 다이오가노다이할로실란을 형성한다. 제3단계 (15) [Rxn (iii)]는 1회 이상, 대안적으로 1 내지  $10^5$  회, 대안적으로 1 내지 1000 회, 대안적으로 1 내지 100 회, 대안적으로 1 내지 10 회 수행될 수 있다. 당업자는 이 제3단계 (15) [Rxn (iii)]가, 그 단계가 본 개시내용의 범주를 벗어나지 않으면서 수행될 수 있는 횟수에 대한 상한치 없이, 1회 초과로 수행될 수 있음을 이해할 것이다; 대안적으로, 상한치는 상업적 실행가능성에 따라 결정될 수 있다.

[0030] 여전히 도 1 참조시, 방법 (1)은, 규소-함유 구리 촉매를 제2단계 (10) [Rxn (ii)]에서 오가노할라이드와 접촉

시키기 전에, 반응기 시스템을 퍼징하는 중간 단계 (20)를 더 포함할 수 있다. 이 중간 퍼징 단계 (20)는 제1 단계 (5) 및 제2단계 (10)의 최초 수행과 함께, 또는 제3단계 (15) [Rxn (iii)]의 일부로서 이들 두 단계 (5, 10)의 반복시에, Rxn (i)과 Rxn (ii) 사이에서 일어날 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "퍼징"은 규소-함유 구리 촉매를 수용하는 반응기에 기체 스트림을 도입하여 원하지 않는 물질을 제거시키는 것을 의미한다. 원하지 않는 물질로는, 다른 것들 중, 예로서  $H_2$ ,  $O_2$ , 및  $H_2O$ 가 있다. 퍼징은 아르곤과 같은 불활성 기체를 이용하거나, 또는 수소와 같은 반응성 기체를 이용하여 수행될 수 있다.

[0031] 오가노할라이드 또는 할로젠화 실란 단량체가 표준 온도 및 압력 이하에서 액체인 경우, 본 방법은 Rxn (i)에서 사할로젠화 규소를 구리 촉매와 접촉시키거나 또는 Rxn (ii)에서 오가노할라이드를 규소-함유 구리 촉매와 접촉시키기 전에, 임의의 알려진 방법에 의하여 오가노할라이드 또는 할로젠화 실란 단량체를 예열 및 기화시키는 것을 더 포함할 수 있다. 대안적으로, 본 공정은, 각각, Rxn (i)에서 구리 촉매와 접촉시키고 Rxn (ii)에서 규소-함유 구리 촉매와 접촉시키기 전에, 할로젠화 실란 단량체 또는 오가노할라이드의 기화를 위하여, 액체 할로젠화 실란 단량체 또는 오가노할라이드로 통과시키는 수소 기체의 버블링(bubbling)을 더 포함할 수 있다.

[0032] 도 1을 다시 한 번 참조하면, 방법 (1)은 Rxn (ii)에서 생산된 오가노할로실란을 회수하는 제4단계 (25)를 더 포함할 수 있다. 오가노할로실란은 예로서 반응기 시스템으로부터 기체 오가노할로실란을 제거하고, 이어서 증류를 통한 단리에 의하여 회수될 수 있다. 본 개시내용의 한 측면에 따라, 상기 설명되고 예시된 본 방법 (1)에 의하여 생산된 오가노할로실란은 화학식  $R''_2SiX''_2$ 를 갖는 다이오가노다이할로실란으로, 여기에서  $R''$ 는  $C_1$ - $C_{10}$  알킬기 또는  $C_4$ - $C_{10}$  사이클로알킬기이고,  $X''$ 는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도기이다.

[0033] 본 발명의 공정에 따라 제조된 다이오가노다이할로실란의 몇몇 예로는 이에 제한되지는 않지만, 다이메틸다이클로로실란 (즉,  $(CH_3)_2SiCl_2$ ), 다이메틸다이브로모실란, 다이메틸다이요오도실란, 다이메틸다이플루오로실란, 다이에틸다이클로로실란, 다이에틸다이브로모-실란, 다이에틸다이요오도실란, 다이사이클로헥실다이클로로실란, 및 다이사이클로헥실다이브로모-실란이 포함된다. 방법 (1)은, 화학식  $R''_aHSiX''_{(3-a)}$ ,  $R''SiX''_3$ ,  $HSiX''_3$ , 및  $R''_3SiX''$ 과 같은, 다른 오가노할로실란 또는 하이드로할로실란도 생산할 수 있으며, 여기에서  $R''$  및  $X''$ 는 상기 정의된 것과 같으며, 첨자 (a)는 1 또는 2이다. 여전히 도 1을 참조하면, 본 방법은 이러한 제4단계 (25)에서 회수된 오가노할로실란을 가수분해하여, 각종 산업 및 적용에서의 이후 이용을 위한 폴리오가노실록산을 생산하는 추가 단계 (30)도 포함할 수 있다. 당업자는 그러한 가수분해가 바람직한 폴리오가노실록산을 생산할 수 있는 당 기술분야에 알려진 임의의 방법 또는 공정을 이용하여 달성될 수 있음을 이해할 것이다.

[0034] 하기 특정 실시 형태는 본 개시내용의 교시에 따른 하나 이상의 오가노할로실란의 형성 방법을 예시하고자 제공되며, 본 개시내용의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 당업자는, 본 발명의 개시 내용을 고려하여, 본 명세서에 개시된 특정 실시 형태에서 많은 변경이 이루어질 수 있으며, 본 발명의 사상 또는 범주를 벗어나거나 넘어서지 않으면서 유사하거나 비슷한 결과를 여전히 얻을 수 있음을 알 것이다. 당업자는, 본 명세서에서 보고되는 임의의 특성이, 일상적으로 측정되며 다수의 상이한 방법에 의해 얻어질 수 있는 특성을 나타냄을 또한 이해할 것이다. 본 명세서에 설명된 방법들은 하나의 그러한 방법을 대표하며, 본 개시내용의 범주를 넘어서지 않으면서 다른 방법들이 이용될 수 있다.

[0035] 본 발명의 방법을 더욱 잘 설명하기 위해 하기 실시예가 제공되지만, 이는 첨부된 특허청구범위에 명백하게 기재된 본 발명을 제한하는 것으로 여겨져서는 안된다. 달리 언급되지 않는다면, 실시예에서 보고된 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 표 1은 하기 실시예에 걸쳐 나타난 용어를 나타내는데 사용된 몇몇 약어를 열거한다. 실시예에 걸쳐 사용된 반응 시스템, 시약, 생성물 분석, 및 유속은 하기에 요약된다.

[0036] 각 실시예에서 사용된 반응 시스템은 유동반응기 (flow reactor) 내 4.8 mm 내경의 석영 유리관을 포함한다. 반응기 관은 Lindberg/Blue Minimate 2.54 cm 관형 노를 사용하여 가열된다. Omega FMA 5500 질량 유량 제어기를 이용하여 기체 유속을 제어한다. 스테인레스강 버블러를 이용하여 할로젠화 실란 단량체를  $H_2$  기체 스트림 내로 도입시킨다.  $H_2$  기체 스트림 내의 할로젠화 실란 단량체의 양은, 공지된 열역학적 원리를 이용한 계산에 따라 버블러 내 할로젠화 실란 단량체의 온도를 변화시킴으로써 조절된다. 반응기 배출물은 Vici사로부터의 6 방향 작동 밸브를 통과한다.

표 1

실시예에서 사용된 약어 및 용어 목록

약어	용어
G	그램
Mg	밀리그램
Me	메틸
Wt	중량
%	백분율
Mol	몰
hr	시간
°C	섭씨 온도
NA	적용 불가능
mL	밀리리터
cm	센티미터
sccm	분당 표준 입방 센티미터(standard cubic centimeters per minute)
TCD	열전도도 검출기
SEL	선택성
MeSiCl <sub>3</sub>	메틸트라이클로로실란
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	다이메틸다이클로로실란
SiCl <sub>4</sub>	사염화규소
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 선택성	모든 다른 휘발성 Si 함유 생성물의 중량의 합계로 나눈 다이메틸다이클로로실란의 중량
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 중량%	반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로 한, 반응기에서 나오는 Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 의 중량 백분율
GC	기체 크로마토그래피

[0037]

[0038]

활성탄 및 각종 금속 또는 금속염, 및 실시예에 사용된 모든 다른 시약들은 Sigma Aldrich [Milwaukee, WI 소재]로부터 구매하였다. 생성물 및 부산물을 함유하는 반응기 시스템의 배출물은 기체 크로마토그래피 (GC)를 이용하여 분석하였다. 유속 비는 수소 기체, 할로젠화 실란 단량체, 및 오가노할라이드에 대한 표준 온도 및 압력에서 유속을 이용하여, 알려진 열역학적 원리를 이용하여 결정된다.

[0039]

실시예 1 - 750°C에서 H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>를 상이한 H<sub>2</sub>:SiCl<sub>4</sub> 비로 처리한 구리 촉매를 이용한 메틸클로로실란의 생산

[0040]

초기 습윤 함침에 의하여 제조된, 구리, 금 및 마그네슘의 활성탄 지지된 혼합물을 포함하는 구리 촉매 (0.5 그램)를 H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>로 750°C -950°C에서 30분 동안 처리하였으며, 이는 H<sub>2</sub>를 스테인레스강 SiCl<sub>4</sub> 버블러를 통하여 버블링함으로써 수행하였다. H<sub>2</sub> 및 SiCl<sub>4</sub>의 총 흐름은 150 sccm이었으며, H<sub>2</sub> 대 SiCl<sub>4</sub>의 몰 비는 4:1 내지 1:1에서 변화된다. SiCl<sub>4</sub> 흐름은 버블러 온도를 14.6°C 내지 37.2°C에서 변화시킴으로써 H<sub>2</sub> 흐름에 의하여 제어되었다. 버블러에서 나오는 기체 및 증기를, 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 24-47% (중량/중량) Si를 포함하는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 30 분 후, SiCl<sub>4</sub> 흐름을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 300°C로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 300°C에 도달되면, 30분 동안 50 sccm의 아르곤 흐름을 이용하여 모든 H<sub>2</sub>를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30분 후, 아르곤 흐름을 중단하고, CH<sub>3</sub>Cl을 유속 5 sccm, 300°C, 및 대기압 하에 60분 동안 반응기를 통하여 공급하였다. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>의 중량 백분율을 결정하였다.

[0041]

그 후, CH<sub>3</sub>Cl 공급을 중단하고, 구리 촉매를 500°C에서 30-60 분 동안 H<sub>2</sub>로 처리하고, 다시 H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>와 750°C - 950°C에서 30 분 동안 접촉시켜서 규소-함유 구리 촉매를 개량하였다. H<sub>2</sub> 및 SiCl<sub>4</sub>의 조합된 유속은 150 sccm 이었고, H<sub>2</sub> 대 SiCl<sub>4</sub>의 몰 비는 4:1 내지 1:1로 변화된다. 규소-함유 구리 촉매가 개량된 후, 이를 아르곤으로 다시 퍼징하고, CH<sub>3</sub>Cl을 상기 기재된 것과 같이 개량된 규소-함유 구리 촉매와 접촉시켰다. H<sub>2</sub> 대 SiCl<sub>4</sub> 비를

4:1 내지 1:1로 변화시킴으로써 사이클을 ~20 회 반복하였다. 촉매 상에 침적된 Si의 양은 750℃에서 제1단계 Rxn (i)에서 24-44%의 범위이고, 침적된 Si로부터 제거된 Si 양은 H<sub>2</sub> 대 SiCl<sub>4</sub> 비에 따라 제2단계 Rxn (ii)에서 3-8%였다. 단계 2에서 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>에 대한 누적 선택성은, H<sub>2</sub> 대 SiCl<sub>4</sub> 비에 관계없이 55%였다. 950℃에서, 촉매 상에 침적된 Si의 양은 제1단계 Rxn (i)에서 27-47%의 범위이고, 침적된 Si로부터 제거된 Si의 양은 H<sub>2</sub> 대 SiCl<sub>4</sub> 비에 따라 제2단계 Rxn (ii)에서 2-7%였다. 제2단계에서 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>에 대한 누적 선택성은 H<sub>2</sub> 내지 SiCl<sub>4</sub> 비에 관계없이 56%였다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용의 방법에 의해 생산되었고, 촉매 상에서의 규소 침적이 H<sub>2</sub> 부분압 (SiCl<sub>4</sub> 부분압에서의 증가)에서의 감소에 따라 증가되었음을 예증한다.

[0042]

실시예 2 - 750℃에서 H<sub>2</sub>/HSiCl<sub>3</sub>로 처리된 구리 촉매를 이용한 메틸클로로실란의 생산

[0043]

초기 습윤 함침에 의하여 제조된, 구리, 금 및 마그네슘의 활성탄 지지된 혼합물을 포함하는 구리 촉매 (0.5 그램)를 H<sub>2</sub>/HSiCl<sub>3</sub>중, 750℃에서 30 분 동안 처리하였으며, 이는 -7.6℃에서 H<sub>2</sub>를 스테인레스강 HSiCl<sub>3</sub> 버블러를 통하여 버블링함으로써 수행하였다. H<sub>2</sub> 및 HSiCl<sub>3</sub>의 총 흐름은 150 sccm 이었고, H<sub>2</sub> 대 HSiCl<sub>3</sub>의 몰 비는 4:1이었다. 버블러에서 나오는 기체 및 증기를, 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 43% (중량/중량) 이하의 Si를 갖는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 30 분 후, HSiCl<sub>3</sub> 흐름을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 300℃로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 300℃에 도달되면, 30분 동안 50 sccm의 아르곤 흐름을 이용하여 모든 H<sub>2</sub>를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30분 후, 아르곤 흐름을 중단하고, CH<sub>3</sub>Cl을 유속 5 sccm, 300℃ 및 대기압 하에서 반응기를 통하여 공급하였다. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>의 중량 백분율을 결정하였다.

[0044]

그 후, CH<sub>3</sub>Cl 공급을 중단하고, 구리 촉매를 500℃에서 30-60 분 동안 H<sub>2</sub>로 처리하고, 다시 H<sub>2</sub>/HSiCl<sub>3</sub>와 750℃에서 30분 동안 접촉시켜서 규소-함유 구리 촉매를 개량하였다. H<sub>2</sub> 및 HSiCl<sub>3</sub>의 조합된 유속은 150 sccm이었고, H<sub>2</sub> 대 HSiCl<sub>3</sub>의 몰 비는 4:1이었다. 규소-함유 구리 촉매가 개량된 후, 아르곤으로 다시 퍼징하고, CH<sub>3</sub>Cl을 상기 기재된 것과 같이 개량된 규소-함유된 구리 촉매와 접촉시켰다. 사이클을 5회 반복하였으며, 촉매 상에 침적된 Si의 양은 750℃에서 제1단계 Rxn (i)에서 43%였고, 침적된 Si로부터 제거된 Si의 양은 300℃에서 제2단계 Rxn (ii)에서 16%였다. 수득된 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>의 누적 선택성은 제2단계 Rxn (ii)에서 약 60%였다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용의 방법에 의하여 생산되었고, 규소 전환이 SiCl<sub>4</sub> 공급에 비하여, HSiCl<sub>3</sub> 공급에 따라 증가되었음을 예증한다.

[0045]

실시예 3 - 750-950℃에서 H<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>로 처리된 구리 촉매를 이용한 메틸클로로실란의 생산

[0046]

초기 습윤 함침에 의하여 제조된, 구리, 금 및 마그네슘의 활성탄 지지된 혼합물을 포함하는 구리 촉매 (0.5 그램)를 H<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> 중, 750℃-950℃에서 30분 동안 처리하였으며, 이는 21.9℃에서 H<sub>2</sub>를 스테인레스강 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> 버블러를 통하여 버블링함으로써 수행하였다. H<sub>2</sub> 및 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>의 총 흐름은 150 sccm이었으며, H<sub>2</sub> 대 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>의 몰 비는 4:1이었다. 버블러에서 나오는 기체 및 증기를 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 3% (중량/중량) 이하의 Si를 갖는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 30 분 후, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> 흐름을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 300℃로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 300℃에 도달되면, 30분 동안 50 sccm의 아르곤 흐름을 이용하여 모든 H<sub>2</sub>를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고, CH<sub>3</sub>Cl을 유속 5 sccm, 300℃ 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>의 중량 백분율을 결정하였다.

[0047]

그 후, CH<sub>3</sub>Cl 공급을 중단하고, 구리 촉매를 500℃에서 30-60 분 동안 H<sub>2</sub>로 처리하고, 다시 H<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>와 750℃에서 30분 동안 접촉시켜서 규소 함유 구리 촉매를 개량하였다. H<sub>2</sub> 및 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>의 조합된 유속은 150 sccm이었으며, H<sub>2</sub> 대 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>의 몰 비는 4:1이었다. 규소-함유 구리 촉매가 개량된 후, 이를 아르곤으로 다시 퍼징하고, CH<sub>3</sub>Cl을 상기 기재된 것과 같이 개량된 규소-함유 구리 촉매와 접촉시켰다. 제1단계 Rxn (i) 반응 온도를

750℃ 및 950℃로 변화시킴으로써 이 사이클을 6회 반복하였다. 제1단계 Rxn (i)이 750℃에서 실시된 것 (40%)에 비해 950℃에서 실시되었을 때, 제2단계 Rxn (ii)에서  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 의 선택성이 높았다 (65%). 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용에 의하여 생산되었음을 예증한다.

[0048]

실시예 4 - 750℃에서  $\text{H}_2$  및  $\text{HSiCl}_3$  및  $\text{SiCl}_4$ 의 혼합물로 처리된 구리 촉매를 이용한 메틸클로로실란의 생산

[0049]

초기 습윤 함침에 의하여 제조된, 구리, 금 및 마그네슘의 활성탄 지지된 혼합물을 포함하는 구리 촉매 (0.5 그램)를, 750℃에서 30분 동안  $\text{H}_2$ 와 함께  $\text{HSiCl}_3$  및  $\text{SiCl}_4$ 의 혼합물로 처리하였다. 클로로실란의 혼합물 ( $\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4$ )을 주사기 펌프를 이용하여, 그리고  $\text{H}_2$  기체를 질량 유량 제어기를 통하여 반응기로 공급하였다.  $\text{H}_2$  및 클로로실란의 총 흐름은 150 sccm이었고,  $\text{H}_2$  대 클로로실란의 몰 비는 4:1이었다. 상이한  $\text{SiCl}_4$  대  $\text{HSiCl}_3$  비로 반응을 연구하였다. 기체 및 증기를, 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 33-45% (중량/중량) Si를 절충하는(compromising) 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 30 분 후, 클로로실란 공급을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 300℃로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 300℃에 도달되면, 30분 동안 50 sccm의 아르곤 흐름을 이용하여 모든  $\text{H}_2$ 를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 을 유속 5 sccm, 300℃ 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 의 중량 백분율을 결정하였다.

[0050]

그 후,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  공급을 중단하고, 구리 촉매를 500℃에서 30-60 분 동안  $\text{H}_2$ 로 처리하고, 다시  $\text{H}_2/(\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4)$ 와 750℃에서 30분 동안 접촉시켜서 규소-함유 구리 촉매를 개량하였다.  $\text{H}_2$  및 ( $\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4$ )의 조합된 유속은 150 sccm이었고,  $\text{H}_2$  대 ( $\text{HSiCl}_3+\text{SiCl}_4$ )의 몰 비는 4:1이었다. 규소-함유 구리 촉매가 개량된 후, 이를 아르곤으로 다시 퍼징하고,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 을 상기 기재된 것과 같이 개량된 규소-함유 구리 촉매와 접촉시켰다. 제1단계 Rxn (i)에서 공급 비율 ( $\text{HSiCl}_3:\text{SiCl}_4$ ) 변화시킴으로써 사이클을 15회 반복하였다. 수득된  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 에 대한 누적 선택성은 제2단계 Rxn (ii)에서 약 57%였다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용에 의하여 생산되었음을 예증한다.

[0051]

실시예 5 - 750℃에서  $\text{H}_2$  및  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 과  $\text{SiCl}_4$ 의 혼합물로 처리된 구리 촉매를 이용한 메틸클로로실란의 생산

[0052]

초기 습윤 함침에 의하여 제조된, 구리, 금 및 마그네슘의 활성탄 지지된 혼합물을 포함하는 구리 촉매 (0.5 그램)를, 750℃에서 30분 동안  $\text{H}_2$ 와 함께,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  및  $\text{SiCl}_4$ 의 혼합물로 처리하였다. 클로로실란의 혼합물 ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3+\text{SiCl}_4$ )을 주사기 펌프를 이용하여, 그리고  $\text{H}_2$  기체를 질량 유량 제어기를 통하여 반응기로 공급하였다.  $\text{H}_2$  및 클로로실란의 총 흐름은 150 sccm이었고,  $\text{H}_2$  대 클로로실란의 몰 비는 4:1이었다. 상이한  $\text{SiCl}_4$  대  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  비로 반응을 연구하였다. 기체 및 증기를 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 10-24% (중량/중량) Si를 절충하는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 30 분 후, 클로로실란 공급을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 300℃로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 300℃에 도달되면, 30분 동안 50 sccm의 아르곤 흐름을 이용하여 모든  $\text{H}_2$ 를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 을 유속 5 sccm, 300℃ 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 의 중량 백분율을 결정하였다.

[0053]

그 후,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  공급을 중단하고, 구리 촉매를 500℃에서 30-60 분 동안  $\text{H}_2$ 로 처리하고, 다시  $\text{H}_2/(\text{CH}_3\text{SiCl}_3+\text{SiCl}_4)$ 로 750℃에서 30분 동안 접촉시켜서 규소-함유 촉매를 개량하였다.  $\text{H}_2$  및 ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3+\text{SiCl}_4$ )의 조합된 유속은 150 sccm이었고,  $\text{H}_2$  내지 ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3+\text{SiCl}_4$ )의 몰 비는 4:1이었다. 규소-함유 구리 촉매가 개량된 후, 이를 아르곤으로 다시 퍼징하고,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 을 상기 기재된 것과 같이 개량된 규소-함유 구리 촉매와 접촉시켰다. 제1단계 Rxn (i)에서 공급 비율 ( $\text{MeSiCl}_3:\text{SiCl}_4$ ) 변화시킴으로써 사이클을 6회 반복하였다. 수득된  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 에 대한 누적 선택성은 제2단계 Rxn (ii)에서 약 48%였다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용에 의하여 생산되었음을 예증한다.



- [0054] 실시예 6 - 750℃에서  $H_2$  및  $HSiCl_3$ ,  $CH_3SiCl_3$  및  $SiCl_4$ 의 혼합물을 이용하여 처리된 구리 촉매를 이용한 메틸클로로실란의 생산
- [0055] 초기 습윤 함침에 의하여 제조된, 구리, 금 및 마그네슘의 활성탄 지지된 혼합물을 포함하는 구리 촉매 (0.5 그램)를, 750℃에서 30분 동안  $H_2$ 와 함께,  $CH_3SiCl_3$ ,  $HSiCl_3$ , 및  $SiCl_4$ 의 혼합물로 처리하였다. 클로로실란의 혼합물 ( $HSiCl_3+CH_3SiCl_3+SiCl_4$ )을 주사기 펌프를 이용하여, 그리고  $H_2$  기체를 질량 유량 제어기를 통하여 반응기로 공급하였다.  $H_2$  및 클로로실란의 총 흐름은 150 sccm이었고,  $H_2$  대 클로로실란의 몰 비는 4:1이었다. 상이한  $SiCl_4/HSiCl_3/CH_3SiCl_3$  비로 반응을 연구하였다. 기체 및 증기를, 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 15-30% (중량/중량) Si를 절충하는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 30 분 후, 클로로실란 공급을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 300℃로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 300℃에 도달되면, 30 분 동안 50 sccm의 아르곤 흐름을 이용하여 모든  $H_2$ 를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고,  $CH_3Cl$ 을 유속 5 sccm, 300℃ 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로,  $(CH_3)_2SiCl_2$ 의 중량 백분율을 결정하였다.
- [0056] 그 후,  $CH_3Cl$  공급을 중단하고, 구리 촉매를 500℃에서 30-60분 동안  $H_2$ 로 처리하고, 다시  $H_2/(HSiCl_3+CH_3SiCl_3+SiCl_4)$ 와 750℃에서 30분 동안 접촉시켜서 규소 함유 구리 촉매를 개량하였다.  $H_2$  및 ( $HSiCl_3+CH_3SiCl_3+SiCl_4$ )의 조합된 유속은 150 sccm이었고,  $H_2$  대 ( $HSiCl_3+CH_3SiCl_3+SiCl_4$ )의 몰 비는 4:1이었다. 규소-함유 구리 촉매가 개량된 후, 이를 아르곤으로 다시 퍼징하고,  $CH_3Cl$ 을 상기 기재된 것과 같이 개량된 규소-함유 구리 촉매와 접촉시켰다. 사이클을 제1단계 Rxn (i)에서 공급 비를 ( $SiCl_4:HSiCl_3:MeSiCl_3$ ) 변화시킴으로써 8회 반복하였다. 수득된  $Me_2SiCl_2$ 에 대한 누적 선택성은 제2단계 Rxn (ii)에서 약 37%였다.
- [0057] 실시예 7 - 750℃에서  $H_2$  및  $HSiCl_3$  및  $SiCl_4$ 의 혼합물로 처리된 구리 실리사이드 촉매 상에서 메틸클로로실란의 생산
- [0058] 92 중량%의 구리를 포함하는, 지지되지 않은 구리 촉매 (구리 실리사이드,  $Cu_3Si$ , 6.15 그램)를, 750℃에서 반응 시간과 클로로실란의 조성을 변화시킴으로써,  $H_2$ 와 함께  $HSiCl_3$  및  $SiCl_4$ 의 혼합물로 처리하였다 [제1단계, Rxn (i)]. 클로로실란의 혼합물 ( $HSiCl_3+SiCl_4$ )을 주사기 펌프를 이용하여, 그리고  $H_2$  기체를 질량 유량 제어기를 통하여 반응기로 공급하였다.  $H_2$  및 클로로실란의 총 흐름은 150 sccm이었고,  $H_2$  대 클로로실란의 몰 비는 1:1이었다. 상이한  $SiCl_4$  대  $HSiCl_3$  비로 반응을 연구하였다.
- [0059] 기체 및 증기를, 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 45% (중량/중량) 이하의 Si를 갖는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 클로로실란 및  $H_2$ 와의 반응 후, 클로로실란 공급을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 320℃로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 320℃에 도달되면, 30 분 동안 50 sccm의 유속의 아르곤을 이용하여 모든  $H_2$ 를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고,  $CH_3Cl$ 을 유속 5 sccm, 320℃ 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다 [제2단계, Rxn (ii)]. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로,  $(CH_3)_2SiCl_2$ 의 중량 백분율을 결정하였다.
- [0060] 그 후,  $CH_3Cl$  공급을 중단하고, 구리 촉매를 500℃에서 30-60분 동안  $H_2$ 로 처리하고, 다시  $H_2/(HSiCl_3+SiCl_4)$ 와 750℃에서 접촉시켜서 규소 함유 구리 촉매를 개량하였다.  $H_2$  및 ( $HSiCl_3+SiCl_4$ )의 조합된 유속은 150 sccm이었고,  $H_2$  대 ( $HSiCl_3+SiCl_4$ )의 몰 비는 1:1이었다. 규소-함유 구리 촉매가 개량된 후, 이를 아르곤으로 다시 퍼징하고,  $CH_3Cl$ 을 상기 기재된 것과 같이 개량된 규소-함유 구리 촉매와 접촉시켰다. 클로로실란 조성 및 반응 시간을 변화시킴으로써 총 27 사이클을 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용의 방법에 의하여 생산되었음을 예증한다.



표 2

반응 결과

사이클	제 1 단계 시간(분)	SiCl <sub>4</sub> : HSiCl <sub>3</sub> 비	제거된 Si, 제 2 단계	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 의 선택성	MeSiCl <sub>3</sub> 의 선택성	기타 선택성
1	4	80:20	8	56%	25%	19%
2	4	95:5	10	62%	26%	12%
3	4	95:5	11	61%	22%	17%
4	4	80:20	9	52%	24%	24%
5	8	90:10	14	52%	22%	26%
6	16	80:20	38	18%	11%	71%
7	6	90:10	3	47%	32%	21%
8	16	95:5	4	40%	24%	36%
9	4	90:10	5	29%	19%	52%
10	8	80:20	6	58%	30%	11%
11	8	80:20	5	36%	26%	38%
12	8	90:10	9	62%	28%	10%
13	16	90:10	13	65%	22%	13%
14	16	80:20	21	68%	16%	16%
15	16	90:10	75	73%	15%	12%
16	16	95:5	37	58%	28%	14%
17	4	90:10	1	56%	12%	32%
18	16	80:20	27	72%	14%	14%
19	16	90:10	20	40%	16%	43%
20	4	80:20	9	25%	18%	58%
21	4	95:5	7	54%	23%	23%
22	8	90:10	7	53%	29%	18%
23	8	95:5	13	66%	22%	12%
24	8	95:5	9	63%	28%	9%
25	16	95:5	8	61%	26%	13%
26	8	80:20	11	51%	22%	27%
27	8	95:5	15	29%	14%	57%

[0061]

[0062]

실시예 8 - 750℃에서 H<sub>2</sub> 및 HSiCl<sub>3</sub> 및 SiCl<sub>4</sub>의 혼합물을 이용하여 처리된 금속성 구리 촉매 상에서의 메틸클로로실란의 생산

[0063]

100%의 구리를 포함하는, 지지되지 않은 금속성 구리 촉매 (4 그램)를, 750℃에서 30분 동안 H<sub>2</sub>와 함께 HSiCl<sub>3</sub> 및 SiCl<sub>4</sub>의 혼합물로 처리하였다 [제1단계, Rxn (i)]. 클로로실란의 혼합물 (HSiCl<sub>3</sub>+SiCl<sub>4</sub>)을 주사기 펌프를 이용하여, 그리고 H<sub>2</sub> 기체를 질량 유량 제어기를 통하여 반응기로 공급하였다. H<sub>2</sub> 및 클로로실란의 총 흐름은 150 sccm이었고, H<sub>2</sub> 대 클로로실란의 몰 비는 1:1이었다. 70:30의 SiCl<sub>4</sub> 대 HSiCl<sub>3</sub> 비에서 반응을 연구하였다. 기체 및 증기를, 구리 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 20% (중량/중량) 이하의 Si를 갖는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 클로로실란 및 H<sub>2</sub>와의 반응 후, 클로로실란 공급을 중단시키고, 100 sccm의 수소 흐름을 1시간의 기간에 걸쳐 320℃로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 320℃에 도달되면, 30 분 동안 50 sccm의 유속의 아르곤을 이용하여 모든 H<sub>2</sub>를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고, CH<sub>3</sub>Cl을 유속 5 sccm, 300℃ 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다 [제2단계, Rxn (ii)].

[0064]

반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>의 중량 백분율을 결정하였다. 반응은, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>에 대해 70% 선택성, 24%의 MeSiCl<sub>3</sub>, 및 6%의 기타 메틸클로로실란 선택성으로 약 40 mg의 반응성 Si를 생산하였다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용에 의하여 생산되었음을 예증한다.

[0065]

실시예 9 - 750℃에서 H<sub>2</sub> 및 HSiCl<sub>3</sub> 및 SiCl<sub>4</sub>의 혼합물로 처리된 실리카 지지된 니켈 촉매 상에서의 메틸클로로실란의 생산

[0066]

총 14 그램의 실리카 겔을 50 ml 탈이온수에 분산된 29.72 그램의 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>으로 함침시켰다. 결과의 혼합물을 핫플레이트 상에 위치시켜 과량의 용매를 제거하였다. 재료를 열풍 오븐에서 200℃에서 12 시간 동안 건조시키고, 그 후 공기 오븐 내 500℃에서 6시간 동안 하소하였다.

[0067]

이 촉매의 기체상 활성을 고정층 반응기를 이용하여 평가하였다. 전형적인 실험에서, 약 1 그램의 촉매가 500℃에서 3-4 시간 동안 100 sccm의 유속에서 H<sub>2</sub> 하에서 환원되고; 그 후 750℃에서 30분 동안 H<sub>2</sub>와 함께 HSiCl<sub>3</sub>

및  $\text{SiCl}_4$ 의 혼합물로 처리되었다 [제1단계, Rxn (i)]. 클로로실란의 혼합물 ( $\text{HSiCl}_3 + \text{SiCl}_4$ )을 주사기 펌프를 이용하여, 그리고  $\text{H}_2$  기체를 질량 유량 제어기를 통하여 반응기로 공급하였다.  $\text{H}_2$  및 클로로실란의 총 흐름은 150 sccm이었고,  $\text{H}_2$  대 클로로실란의 몰 비는 1:1이었다.

[0068]

70:30의  $\text{SiCl}_4$  대  $\text{HSiCl}_3$  비에서 반응을 연구하였다. 기체 및 증기를, 니켈 촉매를 수용하는 유동 반응기의 유리관 내로 공급하여 40% (중량/중량) 이하의 Si를 갖는 규소-함유 니켈 촉매를 형성하였다. 클로로실란과  $\text{H}_2$ 를 반응시킨 후, 클로로실란 공급을 중단시키고, 100 sccm의 수소 유속을 1시간의 기간에 걸쳐 320°C로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 320°C에 도달되면, 30 분 동안 50 sccm 유속의 아르곤을 이용하여 모든  $\text{H}_2$ 를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 을 유속 5 sccm, 320°C 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다 [제2단계, Rxn (ii)].

[0069]

반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 의 중량 백분율을 결정하였다. 반응은  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 에 대해 약 5%의 선택성, 30%의  $\text{MeSiCl}_3$ , 및 65%의 기타 메틸클로로실란 선택성을 생산하였다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용에 의하여 생산되었음을 예증한다.

[0070]

실시예 10 - 750°C에서  $\text{H}_2$  및  $\text{HSiCl}_3$  및  $\text{SiCl}_4$ 의 혼합물로 처리된 구리-니켈 이금속성 (bimetallic) 촉매 상에서의 메틸클로로실란의 생산

[0071]

초기 습윤 함침에 의하여 제조된, 구리 및 니켈의 실리카 지지된 혼합물을 포함하는 촉매 약 1 그램을 750°C에서 30분 동안,  $\text{H}_2$ 와 함께  $\text{HSiCl}_3$  및  $\text{SiCl}_4$ 의 혼합물로 처리하였다. 클로로실란의 혼합물 ( $\text{HSiCl}_3 + \text{SiCl}_4$ )을 주사기 펌프를 이용하여, 그리고  $\text{H}_2$  기체를 질량 유량 제어기를 통하여 반응기로 공급하였다.  $\text{H}_2$  및 클로로실란의 총 흐름은 150 sccm이었고,  $\text{H}_2$  대 클로로실란의 몰 비는 1:1이었다. 기체 및 증기를, 구리 & 니켈 촉매를 수용하는 유동반응기의 유리관 내로 공급하여 45% (중량/중량) 이하의 Si를 갖는 규소-함유 구리 촉매를 형성하였다. 30 분 후, 클로로실란 공급을 중단시키고, 100 sccm의 수소 유속을 1시간의 기간에 걸쳐 320°C로 냉각하며 유지시켰다. 반응기가 320°C에 도달되면, 30 분 동안 50 sccm 유속의 아르곤을 이용하여 모든  $\text{H}_2$ 를 반응기 및 촉매로부터 퍼징하였다. 30 분 후, 아르곤 흐름을 중단하고,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 을 유속 5 sccm, 320°C 및 대기압 하에서 60 분 동안 반응기를 통하여 공급하였다. 반응을 주기적으로 샘플링하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여, 반응기에서 나오는 총 질량을 기준으로,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 의 중량 백분율을 결정하였다. 반응은,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 에 대해 30% 선택성, 30%의  $\text{MeSiCl}_3$ , 및 40%의 기타 메틸클로로실란 선택성으로 약 20 mg의 반응성 Si를 생산하였다. 이 실시예는 다이메틸다이클로로실란이 본 개시내용에 의하여 생산되었음을 예증한다.

[0072]

본 발명의 다양한 형태의 진술한 기재는 예시 및 설명을 위해 제공되었다. 이는 본 발명을 개시된 정확한 형태들로 총망라하거나 제한하고자 하는 것은 아니다. 상기 교시내용에 비추어 다수의 변경 및 변형이 가능하다. 논의된 형태들은 본 발명의 원리 및 그의 실제 응용에 대한 최상의 설명을 제공하기 위해 선택되고 기재되었으며, 그에 의해 당업자가 다양한 형태로 그리고 고려된 특정 용도에 적합한 다양한 변경 형태로 본 발명을 이용할 수 있게 한다. 그러한 모든 변경 및 변형은, 정당하게, 합법적으로 그리고 공정하게 권리가 있는 범위에 따라 해석될 때, 첨부된 특허청구범위에 의해 결정되는 본 발명의 범주에 속한다.

도면

도면1

