



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월09일
 (11) 등록번호 10-1392944
 (24) 등록일자 2014년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 33/107 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
 B01J 23/755 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0027351
 (22) 출원일자 2012년03월16일
 심사청구일자 2012년03월16일
 (65) 공개번호 10-2013-0105160
 (43) 공개일자 2013년09월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101219258 B1
 KR1020100090842 A
 KR1020100084869 A
 KR1020090087864 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 최원춘
 대전 유성구 배울2로 134, 102동 302호 (용산동, 대덕테크노밸리2차푸르지오1단지)
 박용기
 대전 유성구 어은로 57, 119동 302호 (어은동, 한빛아파트)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이승주

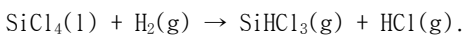
(54) 발명의 명칭 사염화실란으로부터 삼염화실란을 제조하는 방법 및 이에 사용되는 트리클 베드 반응기

(57) 요약

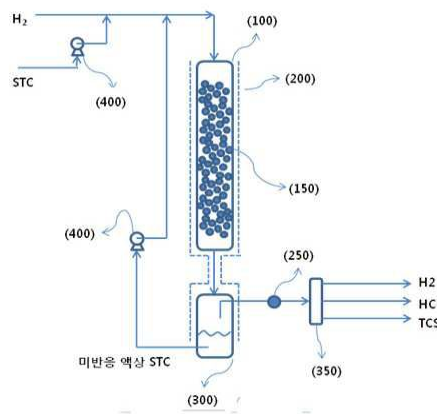
본 발명은 삼염화실란(trichlorosilane, 이하, TCS)의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전자급 혹은 태양전지급 실리콘(silicon) 생산을 위해 사염화실란(STC)으로 삼염화실란(TCS)을 제조하는 공정에 관한 것이다.

본 발명의 실시예에 따라 사염화실란(STC)으로 부터 삼염화실란(TCS)을 제조하는 공정은, 트리클 베드 반응기(trickle bed reactor)에 촉매를 충전하는 단계; 상기 반응기로 액상의 사염화실란과 기상의 수소를 공급하는 단계; 상기 반응기 내 촉매 상에서 상기 액상 사염화실란과 기상의 수소에 대하여 하기 반응식 1의 반응이 수행되는 단계; 및 상기 반응을 통해 생성된 기상의 삼염화실란과 염화수소 생성물을 분리하는 단계를 포함하며, 본 발명에 따르면 300℃ 이하 반응조건에서도 사염화실란의 전환율을 40 % 이상으로 얻을 수 있고, 고순도의 삼염화실란을 연속적으로 공정의 중단없이 얻을 수 있는 이점이 있으며, 액상의 미 반응 사염화실란과 기상의 삼염화실란 및 염화수소의 분리가 용이해져서 반응속도가 증가하고 종전의 기술과 비교하여 분리탑 설치 운전에 따른 분리비용이 감소하는 장점이 있다.

<반응식 1>



대표도 - 도1



(72) 발명자

이우형

충북 청주시 흥덕구 장구봉로 132, (개신동)

윤경구

대전 유성구 어은로 57, 131동 306호 (어은동, 한
빛아파트)

강나영

충남 예산군 고덕면 예덕로 769,

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20093020010090-13-1-000

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 SoG-Si 생산을 위한 에너지 절약형 삼염화실란 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

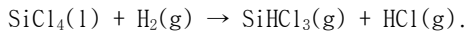
청구항 1

트릭클 베드 반응기(trickle bed reactor)에 촉매를 충전하는 단계 (단계 1);

상기 반응기로 액상의 사염화실란과 기상의 수소를 공급하는 단계(단계2); 및

상기 반응기 내 촉매 상에서 공급된 액상 사염화실란과 기상의 수소가 하기 반응식 1과 같이 반응하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 삼염화실란의 제조방법:

<반응식 1>



청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 Pd, Pb, Cu, Ni, Ti, Ru, Sr, Pt, Sn, Co, Fe, Sb, Ir, Rh 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 삼염화실란의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2에서 반응기는 100 - 1000 ℃의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 삼염화실란의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2는 반응기 내 압력을 5 - 300 bar의 범위에서 조절한 후, 액상 사염화실란과 기상의 수소가 주입되는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 삼염화실란의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2의 반응기 내 압력은 해당 반응온도의 삼염화실란 증기압 이하, 사염화실란의 증기압 이상의 범위에서 선택되는 것을 특징으로 하는 삼염화실란의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제조 방법은 상기 단계 3의 반응을 통해 생성된 기상의 삼염화실란과 염화수소 생성물을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 삼염화실란의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 제조방법은 상기 단계 3의 반응 후 잔존하는 액상의 미반응 사염화실란을 상기 단계 2로 재순환하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 삼염화실란의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 삼염화실란(trichlorosilane; SiHCl₃; TCS)의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 사염화실란(silicon tetrachloride; SiCl₄; STC)을 이용하여 삼염화실란을 제조하는 방법 및 그에 사용되는 트리클 베드 반응기에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 삼염화실란은 전자제품용 반도체와 태양광발전용 태양전지에 사용되는 실리콘(silicon) 기판(wafer)의 원료인 폴리실리콘(polysilicon) 제조용 원료가스로 많이 사용되고, 모노실란(monosilane; SiH₄; MS)같이 실리콘 원소를 함유하는 정밀화학 가스 또는 화합물 등의 제조에도 사용되는 등 상업적 활용도가 높은 화학물질이다.

[0003] 삼염화실란을 제조하기 위해서는 순도가 약 98 ~ 99 %인 금속등급의 실리콘 (metallurgical silicon; MG-Si)을 유동층 반응기, 교반층 반응기 또는 고정층 반응기에서 도입하고, 이에 염화수소(HCl)를 주입하여 제조하는 방법이 흔히 사용되어 왔다. 이 과정에서 사염화실란이 부산물로 생성되고, 또한 삼염화실란을 이용하여 폴리실리콘을 제조하는 석출공정에서도 사염화실란이 부산물로 많이 생성된다. 따라서 사염화실란을 삼염화실란으로 전환시키는 기술은 폴리실리콘 제조의 경제성 향상을 위해 매우 중요하다.

[0004] 이상에서와 같이 사염화실란을 삼염화실란으로 전환하기 위해서는 상압, 800 ~ 950℃의 높은 반응 온도에서 수행되는 사염화실란의 수소첨가 반응 (STC hydrogenation: SiCl₄ + H₂ → SiHCl₃ + HCl) 공정이 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 수 십 bar 이상의 압력 및 500 ~ 700 °C 에서의 사염화실란 하이드로염소화반응 (STC hydrochlorination: MG-Si + 3SiCl₄ + 2H₂ → 4SiHCl₃)이 주로 사용되는 것으로 알려지고, 또한 일부 산업 현장에서는 경제성을 더욱 높이기 위해 금속실리콘에 구리를 비롯한 몇몇 전이금속 촉매를 섞는 것으로 알려진다.

[0005] 그러나 이러한 사염화실란 전환반응들 모두 운전조건이 까다롭고 에너지 소모가 많으며, 원하지 않는 염화실란 가스가 발생하여 삼염화실란 수율이 감소할 뿐만 아니라 공정의 안정성을 저하하는 문제점이 있다. 생성된 사염화실란은 공기 혹은 물과 접촉하면 산화규소와 염화수소 가스를 발생하기 때문에 환경오염에 따른 폐기물 처리가 사업의 중요한 제약으로 작용하게 되는 문제점이 있다. 또한 불안정한 촉매 성분과 금속 실리콘에 함유된 다양한 금속 불순물에 의해 반응 생성물이 오염되어 추가적인 정제 과정이 요구되고, 이로 인해 폴리실리콘 제조 경제성이 떨어진다.

[0006] 이러한 문제점을 극복하기 위하여 사염화실란으로부터 삼염화실란을 제조하는 다양한 공정 기술이 제안되었다.

[0007] 미국공개특허(US 7,754,175 과 US 7,056,484)에는 금속 실리콘과 염화수소를 반응시키거나, 금속실리콘 존재하에서 사염화실란과 수소를 반응시키는 기술이 개시되어있고, 이러한 과정에서 금속 실리콘과 촉매를 판상 형태로 고정시키고, 그 입자 크기를 일정 수준 이하로 줄이는 것이 중요하다고 언급되어 있다. 이를 통해 반응기 크

기뿐만 아니라 반응 후 공정의 규모도 줄일 수 있다고 기재되어 있다.

- [0008] 또한, 미국공개특허(US 2004/0022713)에서는 촉매가 존재하는 가운데 금속실리콘을 수소, 사염화실란, 선택적으로 염화수소와 함께 반응시키는 기술이 개시되어 있으며, 촉매의 크기를 금속실리콘의 크기에 비해 1/30에서 1/100 수준으로 유지하는 것이 중요하다고 언급되어 있다. 이를 통해 더욱 높은 수율의 삼염화실란 제조가 가능하다고 기재되어 있다.
- [0009] 또한, 미국공개특허(US 2004/0028593)에서는 촉매가 존재하는 가운데 금속실리콘을 수소, 사염화실란, 선택적으로 염화수소와 함께 반응시키는 기술이 개시되어 있으며, 금속 실리콘을 잘게 부쇄 10 ~ 1000 μm 크기로 만들어 사용하는 것이 중요하다고 언급되어 있다. 이를 통해 더욱 높은 수율의 삼염화실란 제조가 가능하다고 기재되어 있다.
- [0010] 또한, 미국공개특허(US 2010/0150809)에서는 삼염화실란을 얻기 위해 금속실리콘과 사염화실란 중 최소 하나를 선택하고, 수소와 염화수소 중 최소 하나를 선택하여 반응시킴에 있어 두 개의 격리된 부산물 흐름, 즉 이염화실란 (dichlorosilane; Si_2Cl_2 ; DCS) 과 사염화실란 흐름을 이용하는 기술이 개시되어 있고, 열교환이 용이하도록 고안된 다중관 반응기 구조에서 사염화실란이 이염화실란보다 바람직하게는 최소 10배 이상의 물 비가 유지 되도록 반응시키는 것이 중요하다고 언급되어 있다. 이를 통해 이염화실란이 삼염화실란으로 100% 전환된다고 기재되어 있다.
- [0011] 또한, 미국공개특허(US 2011/0229398)에서는 에너지 절약형 삼염화실란 연속 생산 기술이 개시되어 있고, 유동층 반응기 내부와 외부에 튜브(tube)와 자켓(jacket)을 설치하여 열교환이 용이하도록 설계하고 제작하는 것이 중요하다고 언급되어 있다. 이를 통해 삼염화실란을 고수율로 제조하고 보다 온화한 조건으로 반응기 운전이 가능하다고 기재되어 있다.
- [0012] 미국공개특허(US 5,871,705)에서는 이염화실란, 일염화실란 (monochlorosilane; SiH_3Cl ; MCS), 모노실란 중 최소 하나 이상을 선택하여 금속실리콘과 염화수소와 반응 공정을 구성하는 기술이 개시되어 있고, 금속실리콘과 염화수소와의 반응에 있어서 알카리금속 화합물이 함께 존재하는 것이 중요하다고 언급되어 있다. 이를 통해 사염화실란 부산물 발생을 억제하면서, 삼염화실란의 생성 수율을 최대화할 수 있다고 기재되어 있다.
- [0013] 미국등록특허(US 5,118,485)는 폴리실리콘 생산용 실리콘 석출반응기의 배출가스에 포함되어 있는 모노실란 및 이염화실란과 같은 낮은 끓는점을 갖는 성분들을 저비점 실란혼합물 상태로 분리하고, 이 저비점 실란혼합물을 사염화실란과 함께 촉매상에서 반응시키는 것을 개시한 바 있는데, 이 선행기술에 따르면 반응에 참여하는 반응혼합물에 있어서 수소 함량이 특정 범위 이내에 제한되도록 반응혼합물의 조성을 조절하는 것이 중요하다고 기재되어 있다.
- [0014] 상기 개시된 선행기술들은 대부분 삼염화실란을 제조하기 위해 유동층 반응기에서 금속실리콘과 염화수소를 반응시키거나, 금속실리콘과 사염화실란과 수소를 반응시키거나, 금속등급의 실리콘과 사염화실란과 수소 및 염화수소를 반응시킨다는 공통점이 있다.
- [0015] 상기와 같은 반응과정에서는 금속실리콘과 함께 공급되는 촉매, 일반적으로 구리성분의 촉매가 유동화 과정에서 반응기 외부로 반응 생성물과 함께 빠져나가기 때문에 촉매의 공급이 지속적으로 이루어져야 할 뿐만 아니라 반응 후 공정에서 촉매를 제거하기 위한 공정 운전비가 추가로 발생하게 되는 문제점이 있다. 또한 반응기 내부에 촉매가 잔류하더라도 적정 촉매량을 유지하면서, 반응시간 경과에 따라 크기가 줄어든 금속 실리콘을 제거하기

위해 반응기 운전을 정기적으로 중단해야 하는 문제점이 있다.

[0016] 따라서 본 발명자들은 에너지 비용 및 공정 비용을 절감하기 위하여 연구를 지속한바 적절한 촉매를 선택한 후 촉매 활성점 주위의 사염화실란 농도와 접촉시간을 최대화하도록 트리클 베드 촉매 반응 기술을 적용하면 300 ℃ 이하 반응 온도에서도 지금까지 알려진 사염화실란 재순환 공정 기술 수준 이상의 전환율을 얻을 수 있고, 기존의 유동성 반응기와는 달리 촉매를 보충하고 제거하기 위한 공정중단 없이 연속적으로 공정을 수행할 수 있다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 트리클 베드 반응기를 이용하여 사염화실란을 삼염화실란으로 전환할 수 있는 경제적인 공정 기술을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 이를 위하여 본 발명은 트리클 베드 반응기(trickle bed reactor)에 촉매를 충전하는 단계, 상기 반응기로 액상의 사염화실란과 기상의 수소를 공급하는 단계, 상기 반응기 내 촉매 상에서 공급된 액상 사염화실란과 기상의 수소가 $SiCl_4(l) + H_2(g) \rightarrow SiHCl_3(g) + HCl(g)$ 과 같이 반응하는 단계를 포함하는 사염화실란으로부터 삼염화실란을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 액상의 사염화실란과 기상의 수소가 반응하여 삼염화실란을 제조하는데 사용되는 트리클 베드 반응기를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 기존의 사염화실란을 삼염화실란으로 합성하는 공정과 달리, 300℃ 이하 반응조건에서도 사염화실란의 전환율을 40 % 이상으로 얻을 수 있고, 금속 촉매를 사용하는 고온 유동층 반응 단계가 생략되고 금속 실리콘을 반응기 내에 첨가하지 않기 때문에 고순도의 삼염화실란을 연속적으로 공정의 중단없이 얻을 수 있는 이점이 있으며, 촉매 반응 후 액상의 미 반응 사염화실란과 기상의 삼염화실란 및 염화수소의 분리가 용이해져서, 반응속도가 증가하고 종전의 기술과 비교하여 분리탑 설치 운전에 따른 분리비용이 감소하는 장점이 있다.

[0020] 상기 방식으로 사염화실란 전환 반응 온도를 낮출 수 있게 되면, 삼염화실란을 제조하는 주된 반응 기구인 금속 실리콘과 염화수소 기체와의 반응과정에서 발생하는 반응열을 활용한 에너지 절약형 사염화실란 전환 반응기 운전이 가능하다는 장점이 있다.

[0021]

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1는 본 발명에 따른 삼염화실란 제조 방법을 설명하기 위한 공정도이고,
 도 2는 온도에 따른 염화수소, 사염화실란 및 삼염화실란의 증기압 그래프이고,
 도 3은 촉매 상에서 액상의 사염화실란과 기상의 수소가 반응하는 것을 설명하기 위한 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 목적은 사염화실란을 삼염화실란으로 전환시킬 수 있는 경제적인 공정 기술을 제공하는 데 있다. 특히 삼염화실란을 제조하는 주공정 및 삼염화실란으로부터 폴리실리콘을 제조하는 공정에서 부산물로 생성되는

사염화실란을 삼염화 실란으로 전환하는 공정 기술을 제공한다. 이를 위하여 본 발명은 트리클 베드 반응기(trickle-bed reactor)에서 사염화실란으로부터 삼염화실란을 제조하는 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명에서 제공하는 삼염화실란의 제조 방법은, 트리클 베드 반응기(trickle bed reactor)에 촉매를 충전하는 단계(단계 1); 상기 반응기로 액상의 사염화실란과 기상의 수소를 공급하는 단계(단계 2); 및 상기 반응기 내 촉매 상에서 공급된 액상 사염화실란과 기상의 수소가 $\text{SiCl}_4(1) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 과 같이 반응하는 단계(단계 3)를 포함한다.

[0025] 이하 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명에 따른 삼염화실란의 제조방법 중 단계 1은 트리클 베드 반응기에 촉매를 충전하는 단계이다. 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 반응기는 트리클 베드 반응기로 촉매입자가 충전된 베드에 액상과 기상의 유체를 흐르게 하여 반응시키는 형태의 반응기이다. 트리클 베드 반응기는 액상과 기상의 유체가 흐르는 촉매반응에서 사용되는 가장 간단한 형태의 반응기로 간주되고 플랜트 공정에서 주로 사용된다. 본 발명에서는 액상의 사염화실란과 기상의 수소가 반응하는 형태이므로 트리클 베드 반응기를 사용하였다. 또한, 트리클 베드 반응기를 사용함으로써 촉매와 반응물과의 접촉면적을 넓혀 반응성을 향상시키는 장점이 있으므로 상기 반응기를 사용한다.

[0027] 상기 반응기에 충전되는 촉매로는 전이금속촉매 또는 귀금속촉매로 Pd, Pb, Cu, Ni, Ti, Ru, Sr, Pt, Sn, Co, Fe, Sb, Ir, Rh 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 촉매들은 불균일계 촉매 반응에 있어서 일반적으로 수소화 반응을 촉진시키고, 염소 또는 염화수소를 동반하는 반응에서 물리화학적으로 안정하게 촉매상을 오랜 시간 동안 유지하는 특성이 있어 본 발명의 목적을 위하여 바람직하다.

[0028] 상기 촉매의 담체는 카본, 알루미늄, 제올라이트, 산화규소 활성탄 및 규조토로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다. 상기 촉매의 담체는 상기 촉매 금속을 저장해주는 저장소 역할을 하여 표면적을 넓히고 촉매를 다루는 것을 용이하게 해주는 역할을 한다.

[0029] 본 발명의 단계 2는 액상의 사염화실란과 기상의 수소가 트리클 베드 반응기로 공급되는 단계이다. 상기 트리클 베드 반응기는 사염화실란의 삼염화실란으로의 전환반응을 위한 반응열을 제공하기 위하여 선택된 온도범위 안에서 일정하게 유지되어야 한다. 본 발명에서 트리클 베드 반응기의 온도조건은 100℃ 이상과 1000℃ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 사염화실란을 삼염화실란으로 전환시키는 반응은 3 ~ 6 kcal/mol의 열에너지를 필요로 하는 흡열반응이므로, 온도가 100℃ 미만인 경우에는 상기 반응에 필요한 에너지에 부족함이 있어 반응이 일어나지 않거나 낮은 활성의 반응이 일어나는 문제점이 있고, 1000℃를 초과하는 경우에는 과도한 에너지가 주입되어 공정 에너지 효율이 떨어지는 문제점이 있기 때문이다.

[0030] 본 발명에서는 유동층 반응기, 교반층 반응기 및 고정층 반응기에서 금속등급의 실리콘과 촉매 및 사염화실란에 수소를 가하여 삼염화실란을 제조하는 기존의 방식에서보다 낮은 온도인 300℃이하의 온도에서도 삼염화실란의 전환이 일어날 수 있어 공정상 에너지 효율이 높다는 장점이 있다. 또한, 본 발명을 통해 사염화실란 전환 반응 온도를 낮출 수 있게 되면, 삼염화실란을 제조하는 주반응에서 발생하는 반응열을 활용하여 에너지 절약형 사염화실란 전환 반응기 운전이 가능하다. 즉, 삼염화실란을 제조하는 주반응인 금속등급의 실리콘을 염화수소 하에서 수소와 결합하여 삼염화실란을 생성하는 반응은 50 Kcal/mol의 열에너지를 방출하면서 진행되는 발열반응이므로, 예를 들어 본 발명이 상기 주반응에서 발생하는 부산물인 사염화실란을 삼염화실란으로 전환하는 공정으로 사용될 경우, 반응에 필요한 열에너지로 상기 주반응에서 발생하는 열에너지를 사용할 수 있다는 장점이 있다.

- [0031] 상기 단계 2에서는 상기 반응기 안에서 사염화실란을 액상으로 유지하기 위해서 선택된 압력범위 하에서 액상의 사염화실란과 기상의 수소를 주입한다. 따라서 반응기의 내부의 압력을 반응 온도에서의 사염화실란의 증기압 이상으로 설정하여야 한다. 이때, 반응기 내 압력은 5 ~ 300 bar의 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 압력이 5 bar 미만인 경우 주어진 온도 범위에서 주입되는 액상 사염화실란이 기화하는 문제점이 있고, 300 bar 이상인 경우 압력을 유지하기 위한 에너지가 과도하게 사용되어 공정 과정상의 에너지효율에 문제점이 있다. 반응기의 형태는 압력에 가장 효율적인 형태인 원통형이 적절하다. 온도변화에 따른 사염화실란의 증기압은 도 2를 통해 참고할 수 있다.
- [0032] 상기 단계 2에서 상기 압력 범위는 해당 반응온도에서의 삼염화실란의 증기압 이하, 사염화실란의 증기압 이상의 범위내에서 선택되는 것이 바람직하다. 이는 사염화실란은 액상으로 유지하고, 생성되는 삼염화실란은 기상으로 유지되도록 선택하여, 기상의 삼염화실란을 촉매 활성점으로부터 빠르게 제거하고 이를 통해 촉매 활성점 주변 삼염화실란의 농도를 낮추어 상기 반응식 1의 정반응 속도를 높여 반응효율을 증가시키기 위함이다. 또한 반응기 온도 및 압력과 동일한 운전 조건의 기체/액체 분리기로부터 액상의 사염화실란은 반응기 입구로 펌프를 통해 재순환되면서 이로부터 경제적으로 기상의 삼염화실란 및 염화수소가 분리되기 때문에 별도의 증류탑을 설치하여 사염화실란과 삼염화실란의 비등점 차이를 통해 생성물을 분리해야 했던 기존의 방식에 비해 분리비용이 감소하는 효과가 있다.
- [0033] 본 발명의 단계 3은 트리클 베드 반응기 내 촉매상에서 공급된 액상의 사염화실란과 기상의 수소가 $\text{SiCl}_4(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 과 같이 반응하는 단계이다. 상기 반응 공정의 개념은 도 3을 통해 참고할 수 있다. 하기 도 3과 같이 반응기 내로 주입된 액상의 사염화실란과 기상의 수소는 촉매의 표면에서 반응하여 기상의 삼염화실란과 염화수소가 생성된다. 상기 반응은 흡열반응으로 반응을 진행하기 위하여 열을 가하여야 하나, 본 발명에 따르면 상대적으로 저온에서 반응이 진행되어, 에너지 효율이 향상될 뿐만 아니라, 예를 들어 발열 반응인 삼염화실란을 제조하는 주반응으로부터 발생하는 열을 활용할 수 있는 장점이 있다.
- [0034] 상기 제조방법은 상기 단계 3의 반응 후 생성되는 삼염화실란과 염화수소 생성물을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 기체/액체분리기를 통해 액상의 미반응 사염화실란으로부터 분리된 기상의 삼염화실란과 염화수소 및 미반응 수소는 분리탑으로 이동한다. 이후 분리탑에서 염화수소 및 미반응 수소로부터 분리된 기상의 삼염화실란 생성물은 폴리실리콘 증착 반응기로 전달하여 사용될 수 있다.
- [0035] 상기 단계 3의 반응 후 생성되는 삼염화실란과 염화수소 생성물을 분리하는 단계에서, 온도와 압력을 선택된 범위 내에서 설정하여 미반응 사염화실란을 액상으로 유지하는 과정을 통해 미반응 사염화실란이 액체 상태로 유지되어 삼염화실란의 분리 및 미반응 사염화실란의 재순환공정을 용이하게 수행할 수 있는 장점이 있다. 설정된 온도에서 트리클 베드 반응기가 사염화실란의 증기압보다 낮은 압력으로 맞추어졌을 경우 사염화실란이 기화하므로 증기압 이상의 압력으로 설정하여야 한다. 또한 본 발명에서 액상의 미반응 사염화실란과 기상의 삼염화실란을 용이하게 분리하기 위하여 반응기의 압력은 사염화실란의 증기압 이상 염화수소 및 삼염화실란의 증기압 이하의 범위에서 설정된다.
- [0036] 상기 단계 3의 반응 후 생성되는 삼염화실란과 염화수소 생성물을 분리하는 단계에서, 미반응 사염화실란이 액상으로 유지되므로 기존의 방식인 삼염화실란과 사염화실란을 증류탑에서 비등점 차이(상압에서 삼염화실란의 비등점: 32℃, 사염화실란의 비등점: 57.6℃)에 의해 분리하는 공정을 생략할 수 있으므로 염화실란 기체 분리탑 설치 운전에 따른 분리비용이 감소하는 장점이 있다.
- [0037] 상기 제조방법은 상기 단계 3에 해당하는 반응 후 잔존하는 액상의 미반응 사염화실란을 고압액체이송펌프를 통해 반응기에 주입되기 전의 액상 사염화실란으로 재순환하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 제조방법에 액상의 미반응 사염화실란을 재순환하는 공정을 추가함으로써 삼염화실란의 제조 수율을 높일 수 있는 장점이 있다.

[0038] 또한, 기존의 방식인 사염화실란의 하이드로염소화반응 (SRC hydrochlorination: $MG-Si + 3SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow 4SiHCl$)은 수 십 bar 이상의 가압과 500 ~ 700℃의 고온에서 공정이 진행되고, 이후 결과물을 상압으로 해압한 후 미반응 사염화실란과 삼염화실란을 분리하고, 미반응 사염화실란을 다시 수 십 bar 이상의 반응기로 재순환시키는 과정을 거쳐야했기 때문에 재순환공정에서도 많은 에너지비용이 발생하는 것으로 알려진다. 그러나 본 발명의 미반응 사염화실란은 트리클 베드 반응기 압력과 평형을 이루는 가압된 액상으로 분리되고, 순환펌프에 의해 반응기 입구로 재순환되기 때문에, 액상의 미반응 사염화실란을 가압 반응기로 재순환하기 위한 에너지비용이 절감되는 장점이 있다.

[0039] 본 발명은 상기 단계들이 진행함에 있어서, 연속공정으로 수행되는 것을 특징으로 한다. 기존의 방식에서는 금속실리콘과 함께 공급되는 촉매, 일반적으로 구리성분의 촉매가 유동화 과정에서 반응기 외부로 반응 생성물과 함께 빠져나가기 때문에 촉매의 공급이 지속적으로 이루어져야 할 뿐만 아니라 반응 후 공정에서 촉매를 제거하기 위한 공정 운전비가 추가로 발생하게 되는 문제점이 있다. 또한 반응기 내부에 촉매가 잔류하더라도 적정 촉매량을 유지하면서, 반응시간 경과에 따라 크기가 줄어든 금속 실리콘을 제거하기 위해 반응기 운전을 정기적으로 중단해야 하는 문제점이 있다.

[0040] 그러나 본 발명에서는 기존의 유동성 반응기와 달리 반응공정을 중단하여 촉매 및 금속 등급의 실리콘을 보충하고 제거하기 위한 과정없이 연속적으로 공정을 진행할 수 있다. 트리클 베드 반응기에서는 단계 1에서 촉매를 충전한 후 공정이 진행되는 동안 촉매가 추가되거나 제거될 필요가 없어 공정 운영상 경제적 이점을 갖는다.

[0041] 또한, 본 발명은 상기 단계들을 수행하기 위하여 사용되는 트리클 베드 반응기를 제공한다. 본 발명에서 사용되는 반응기는 트리클 베드 반응기로 촉매입자가 충전된 베드에 액상과 기상의 유체를 흐르게 하여 반응시키는 형태의 반응기이다. 트리클 베드 반응기는 액상과 기상의 유체가 흐르는 촉매반응에서 사용되는 가장 간단한 형태의 반응기로 간주되고 플랜트 공정에서 주로 사용된다. 본 발명에서는 액상의 사염화실란과 기상의 수소가 반응하는 형태이므로 트리클 베드 반응기를 사용한다. 또한, 트리클 베드 반응기를 사용함으로써 촉매와 반응물과의 접촉면적을 넓혀 반응성을 향상시키는 장점이 있으므로 상기 반응기를 사용한다.

[0042] 상기 반응기에 충전되는 촉매로는 전이금속촉매 또는 귀금속촉매로 Pd, Pb, Cu, Ni, Ti, Ru, Sr, Pt, Sn, Co, Fe, Sb, Ir, Rh 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 촉매들은 불균일계 촉매 반응에 있어서 일반적으로 수소화 반응을 촉진시키고, 염소 또는 염화수소를 동반하는 반응에서 물리화학적으로 안정하게 촉매상을 오랜 시간 동안 유지하는 특성이 있어 본 발명의 목적을 위하여 바람직하다.

[0043] 상기 촉매의 담체는 카본, 알루미늄, 제올라이트, 산화규소 활성탄 및 규조토로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다. 상기 촉매의 담체는 상기 촉매 금속을 저장해주는 저장소 역할을 하여 표면적을 넓히고 촉매를 다루는 것을 용이하게 해주는 역할을 한다.

[0044] 이하 본 발명을 실시 예에 의거하여 구체적으로 설명하는바, 본 발명의 범위가 다음 실시 예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 본 실시 예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능하다. 예를 들어, 실시 예에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0045] <실시예 1-4: 트리클 베드 반응기를 이용하여 액상 사염화실란으로부터 기상 사염화실란의 제조>

[0046] 외경 1/2 inch 튜브형 hastelloy 재질 반응기(100) 내에 지름 2 ~ 5 mm 크기의 구형 탄소 지지체에 Pd 금속이 5% 담지된 촉매(150) 8g을 트리클 베드 반응기에 충전한 후, 수소(H₂)를 공급하며 가열로(200)를 이용하여 미리

정해진 반응기 온도를 유지하였다. 이후 반응기 후단의 압력조절기(250) (BPR, back pressure regulator) 이용하여 반응기 내부의 압력을 조절한 후, 사염화실란을 고압 정량 펌프(400)를 사용하여 반응기(100) 내부로 주입하였다. 반응물 중 사염화실란에 대한 수소의 몰비는 2로 유지되었다. 반응기 안에서 $\text{SiCl}_4(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 의 반응이 진행되었다. 반응 후 생성된 삼염화 실란과 염화수소 및 미반응 수소는 반응기(100)에서 기체/액체분리기(300)를 거쳐 분리탑(350)으로 이동하여 분리되었다. 미반응된 액상 사염화실란은 반응기(100) 이후 반응기와 동일한 압력의 기체/액체 분리기(300)를 거쳐 사염화실란 반응물 흐름과 합쳐져 다시 촉매 반응기(100)로 주입되었다. 상기 제시된 내용과 같이 촉매주입, 반응, 분리 및 재순환 공정을 거쳐 삼염화 실란을 제조하였고, 이때 수율은 하기 표 1에 기재된 바와 같다. 하기 표 1의 삼염화실란 수율은 반응기(100)와 기체/액체분리기(300) 사이에서 채취한 샘플로부터 계산한 것으로, 반응기(100) 입구로 투입된 사염화실란 몰 유량에 대한 반응기(100) 출구의 삼염화실란 몰 유량의 비로 정의된다.

[0047] 각 실시 예를 위한 반응 온도 및 압력은 하기 표 1과 같다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
반응온도(°C)	150	200	250	275
반응기 압력 (bar)	15	32	50	70
삼염화실란 수율 (mol%)	35	38	40	41

[0049]

[0050] <비교예 1-3: 사염화실란의 하이드로염소화 반응>

[0051] 0.08g의 CuCl_2 로 제작한 촉매를 금속등급의 실리콘 4g과 균일하게 혼합 한 후 외경 1/2 inch 튜브형 hastelloy 재질 반응기에 고정하고, 사염화실란에 대한 수소의 몰비를 2로 유지하며 공급하여 $\text{MG-Si}(\text{s}) + 3\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{SiHCl}_3(\text{g})$ 의 반응식과 같이 반응하였다. 반응에 의하여 생성된 혼합물 중 미반응 사염화실란은 반응기로 재순환되지 않았다. 상기 제시된 내용과 같이 촉매주입 및 반응 공정을 거쳐 삼염화실란을 제조하였고, 이때 수율은 하기 표 2에 기재된 바와 같다. 하기 표 2의 삼염화실란 수율은 반응기(100) 출구에서 채취한 샘플로 계산한 것으로, 반응기(100) 입구로 투입된 사염화실란 몰 유량에 대한 반응기(100) 출구의 삼염화실란 몰 유량의 비로 정의된다.

[0052] 반응 온도와 압력을 하기 표 2와 같이 변화시켜 삼염화실란을 제조하였으며 하기 표 2에 실험 결과를 나타내었다.

표 2

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
반응온도(°C)	500	525	550
반응기 압력 (bar)	22	21	22
삼염화실란 수율 (mol%)	16	24	28

[0054] <비교예 4-5: 사염화실란의 수소첨가 반응>

[0055] 외경 1/2 inch 튜브형 hastelloy 재질 반응기에서, 사염화실란에 대한 수소의 몰비를 8로 유지하며 공급하여 $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 의 반응식과 같이 반응하였다. 미반응 사염화실란은 재순환 공정을 포함하지 않고 one pass로 통과하였다. 상기 제시된 내용과 같이 촉매주입 및 반응 공정을 거쳐 삼염화실란을 제조하

였고, 이때 수율은 하기 표 3에 기재된 바와 같다. 하기 표 3의 삼염화실란 수율은 반응기(100) 출구에서 채취한 샘플로부터 계산한 것으로, 반응기(100) 입구로 투입된 사염화실란 몰 유량에 대한 반응기(100) 출구의 삼염화실란 몰 유량에 대한 반응기(100) 출구의 삼염화실란 몰 유량의 비로 정의된다.

[0056] 반응 온도와 압력을 하기 표 3와 같이 변화시켜 삼염화실란을 제조하였으며 하기 표 2에 실험 결과를 나타내었다.

표 3

[0057]	비교예 4	비교예 5
반응온도(°C)	950	1,000
반응기 압력 (bar)	1	1
삼염화실란 수율 (mol%)	19	21

[0058] 앞서 살펴본 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 1 내지 비교예 3을 비교하면, 트리클 베드 반응기에서 액상의 사염화실란을 촉매의 표면에서 기상의 수소와 함께 반응시킬 경우, 사염화실란의 하이드로염소화반응과 같이 유동층 반응기를 사용하여 촉매하에서 금속등급의 실리콘과 기상의 사염화실란을 반응시킨 경우보다 반응 온도가 낮고, 전환율이 우수함을 알 수 있다.

[0059] 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 4-5 를 비교하면, 트리클 베드 반응기에서 액상의 사염화실란을 사용할 경우 사염화실란의 수소첨가반응과 같이 기상의 사염화실란에 수소를 상압 고온의 온도조건에서 반응시킨 경우보다 낮은 온도에서 반응을 수행하고 더욱 높은 전환율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

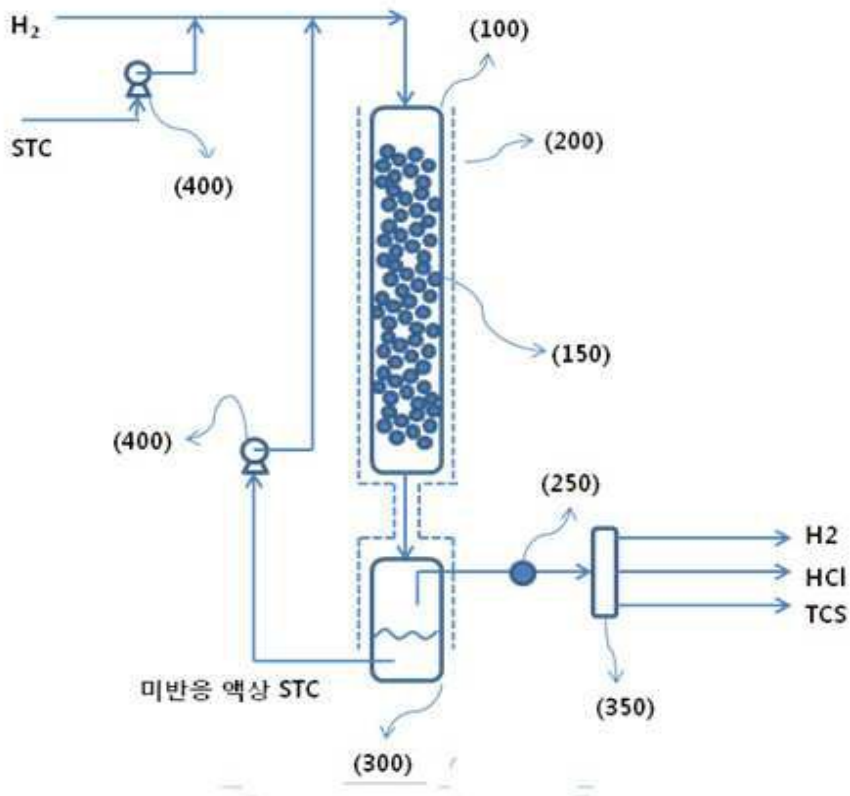
[0060] 본 발명은 사염화실란으로부터 트리클 베드 반응기를 이용하여 삼염화실란을 제조하는 방법 및 장치에 관한 것으로 트리클 베드 반응기에서 사염화실란을 액상으로 공급하고 반응시키는 공정을 통해 사염화실란을 재순환시키고 분리하는 과정이 용이하다. 그리고 반응 온도를 낮추어 에너지 효율을 향상시킬 수 있고, 촉매 및 금속등급의 실리콘을 공급하거나 반응 후 공정에서 촉매를 제거하는 과정이 생략되어 공정을 정기적으로 중단할 필요 없이 연속적으로 공정운영이 가능하여 삼염화실란의 제조 효율 및 경제성 면에서 우수함을 알 수 있다.

부호의 설명

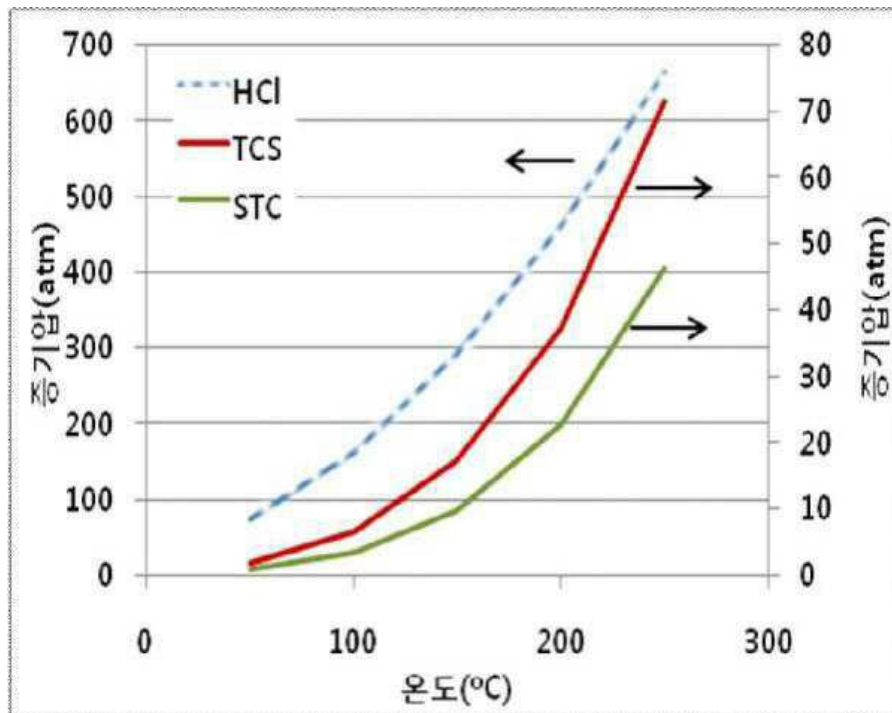
- [0061] 100: 반응기
- 150: 촉매
- 200: 가열로
- 250: 압력조절기
- 300: 기체/액체 분리기
- 350: 분리탑
- 400: 고압 액체 이송 펌프

도면

도면1



도면2



도면3

