

## Methylchlorosilanes 합성촉매에 관한 연구

조 철 군 · 한 기 도

한화그룹종합연구소

(1997년 6월 17일 접수, 1997년 8월 11일 채택)

### A New Catalytic System for Methylchlorosilanes(MCS) Synthesis

Chul Kun Cho and Kee Do Han

Hanwha Research and Engineering Center, Daejeon 305-345, Korea

(Received June 17, 1997, Accepted August 11, 1997)

요 약 : 실리콘의 모노머로 사용되고 있는 MCS 합성촉매에 관한 연구를 수행하였다. 기존 3원촉매계(Cu / Zn / Sn)에 조촉매 Cd를 추가 시킨 4원촉매계(CuCl / ZnCl<sub>2</sub> / Sn / Cd)는 원료 규소와 염화메틸로부터 MCS를 합성하는 촉매로서 성능이 3원촉매계 보다 우수하였다. 4원촉매계는 조성이 혼합촉매 / 규소 = 5/95, Zn / Cu = 0.1, Sn / Cu = 0.001, Cd / Cu = 0.001가 되도록 구성하고, 슬러리상태에서 혼합한 후 활성화된 접촉물질을 제조하여 MCS 합성에 사용하였을 때, 규소소모율 92%에서 평균선택도 92%, 규소소모율 40%에서 반응속도는 175(g-MCS / hr.kg-Si)이었다.

**Abstract :** A new catalytic system composed of a main catalyst(copper chloride) and promoters of zinc chloride, tin, and cadmium showed excellent performances in the MCS synthesis from silicon and methylchloride. The mixture of catalyst / silicon(5/95), Zn / Cu= 0.1, Sn / Cu = 0.001, and Cd / Cu = 0.001 was mixed in a slurry phase and activated into the contact mass, then it was used for MCS synthesis. The average selectivity was 92% at the silicon consumption of 92% and reaction rate was 175(g-MCS / hr.kg-silicon) at 40% conversion of silicon.

### 1. 서 론

유기규소화합물(silicone)은 메틸염화실란(methylchlorosilane : MCS)으로부터 유도되는 화합물로서 siloxane결합(Si-O-Si)을 골격으로 하며 메틸, 페닐, 비닐기 등 유기기를 함유하는 고분자물질이다. 열적안정성, 절연성, 소포성, 화학적불활성, 통기성 등의 우수한 특성으로 인해 열매체유, 소포체, 유연제, 이형제, 발수제, 고무류, 레진류 및 카플링제 등으로써 우주항공, 의료, 화장품 등 첨단산업과 건축, 전기·전자, 자동차 등 성장산업 분야에 주로 사용되고 있다.

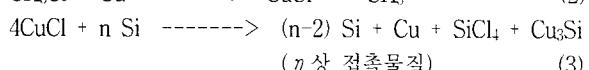
MCS는 금속규소(Si)와 염화메틸(MeCl)로부터 식 (1)과 같은 직접합성법에 의해 제조된다.



반응은 온도 260~330°C, 압력 1~7 atm, 촉매하에서 진행되는 비가역 반응이다[1-3]. 이 반응은 규소의 결합기가 포화될 때까지 메틸화와 염소화 반응이 진행되는 특징 때문에, 주생성

물인 DDS(Dichlorodimethylsilane) 이외에 TCMS(Trichloromethylsilane), TMCS(Trimethylchlorosilane), DCMS(Dichloromethylsilane), 고비물(high boilers) 등 분리하기 어려운 부산물들이 생성되므로, DDS의 선택도를 향상시키기 위한 연구가 계속 진행되어 왔다[4].

식 (1)의 반응에는 주촉매로서 구리촉매가 사용되며, 그 역할은 구리와 규소가 일차적으로 반응하여 활성점을 형성하고 이 활성점이 MeCl과 반응하여 MCS가 생성되는 반응모델로 설명되어 왔다[1, 2]. 최근 X-선을 이용한 규소입자의 표면분석이 가능해짐에 따라, 반응초기 유도기간중에 구리촉매와 MeCl의 반응생성물인 CuCl이 규소와 반응하여 일련의 반응을 거쳐 이른바  $\eta$  상 접촉물질(contact mass : Cu<sub>3</sub>Si)이라 불리는 활성점이 형성됨을 확인하였다[5].



여기서  $\eta$  상 접촉물질은 DDS를 선택적으로 합성케 하는 반면

규소와 결합하지 못한 자유구리(Cu)는 오히려 부산물을 생성시키는 역할을 한다. 따라서 자유구리를  $\eta$ 상 접촉물질로 많이 전이시킬수록 DDS의 선택도가 상승하는 것으로 보고되었다 [5]. 식 (3)에서 보여주듯이 구리 공급원으로서 금속구리 대신에 CuCl를 사용하면 MeCl이 없어도  $\eta$ 상 접촉물질이 제조되며,  $\eta$ 상 접촉물질로서 MCS를 합성하면 반응유도기간이 짧고 반응초기의 DDS 선택도를 높게 유지할 수 있는 장점이 있다[5].

MeCl과 반응하여 DDS를 생성시킨  $\eta$ 상 접촉물질은 규소가 결핍되므로,  $\eta$ 상 접촉물질과 규소의 계면으로 규소가 확산되어  $\eta$ 상 접촉물질상의 구리와 결합하여 성장한다[1]. MeCl과 반응이 개시되면 유도시간을 경과하면서  $\eta$ 상 접촉물질의 비율이 증가되고 DDS의 선택도가 점차 증가하여 규소소모율이 10%에 이르면 선택도가 80~90% 까지 증가하다가 규소소모율이 60~70%가 넘어서게 되면 DDS의 선택도와 반응속도가 급격히 감소하며, 최종 규소소모율은 80% 정도에서 일반적으로 반응이 끝마치게 된다[5]. 이는 탄소를 함유한 화합물, 규소중의 철분등 불순물, 자유구리의 증가 및 산소존재 등으로 활성점이 손실되거나 활성이 저하되는데 기인한다[6].

구리촉매 만으로도 DDS의 선택도를 74~88%까지 향상시킬 수 있음이 확인 되었으나[7], 구리촉매와 함께 미량의 금속물질, 즉 규소중에 함유되어 있는 각종 금속 불순물들, Zn, Sn, Al, Cd, Cs, La, K, Ca 등과 이들의 염화물 혹은 이들의 혼합물을 조촉매로서 함께 사용할 때 반응속도 또는 DDS의 선택도 향상에 효과가 있음이 확인되었다[2-4, 7-12]. 특히 Zn 조촉매는 접촉물질의 계면으로 규소의 확산속도를 증가시켜 DDS의 생성속도와 선택도를 증가시키며[7-10, 13], Al과 Sn은 단독으로 사용시에는 촉매작용이 없거나 역촉매작용을 일으키나, Zn/Sn 혹은 Al/Sn 조촉매계는 반응속도와 선택도를 향상시키는 촉매작용을 보여주었으며[3, 4], 이는 이들 합금의 음접강화 및 표면장력저하로 mobility와 분산이 증대되어 활성점이 증가되는데 기인하는 것으로 보고 되었다[8, 11]. Ward 등[4]은 공업용 규소와 Cu/Zn/Sn 3원촉매계를 사용하여 규소소모율이 90% 정도까지 DDS의 생성속도와 선택도를 비교적 높게 유지할 수 있었다. Plagne 등[10]은 Cu/Zn/Sn의 3원촉매에 희귀원소인 Cs, La의 염화물을 첨가한 4원촉매계로 DDS의 생성속도와 선택도를 향상시켰으나, 규소소모율이 60% 이내에서 평균한 값만 보고하였다.

본 연구에서는 Cu/Zn/Sn 3원촉매계의 우수한 초기반응속도와 선택도 및 Cd 조촉매의 양호한 후기반응속도와 선택도 유지에 착안하여, 이들 촉매계를 적절히 조합시켜 MCS의 생성속도와 선택도를 증대시키고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료 및 촉매

MCS 합성원료로 규소와 MeCl을 사용하였다. 규소는 Soekawa제 덩어리규소(순도 98% 이상)를 입도가 10~200  $\mu\text{m}$  (평균입자크기, 110  $\mu\text{m}$ ) 되도록 분쇄하고, 자석으로 철분을 제거하여 150°C의 오븐에서 3 hr 이상 건조시킨 후, 규소표면에 산화물층이 생기지 않도록 질소분위기하의 용기에서 보관하여 사용하였다. MeCl은 Matheson제(순도 99.9%)를 사용하였으며,

접촉물질의 제조와 활성화를 위해 대성산소제 액체질소(99.99%)를 기화시켜 운반가스로 사용하였다. 촉매와 조촉매로 사용된 금속 혹은 금속염화물은 Aldrich제 시약을 사용하였고, 촉매의 순도와 입자크기는 각각 구리(99%, -200 mesh), CuCl(99+%), Zn(99.99%, -100 mesh), ZnCl<sub>2</sub>(98+%), Sn(99.8%, -325 mesh), SnCl<sub>2</sub>(99.99%, Cd(99.5%, -325 mesh), CdCl<sub>2</sub>(99.99+%)이었으며, 금속염화물은 조해성이 있어 혼합시나 취급시 흡습되지 않도록 100°C로 가온시켜 사용하였다

### 2.2. MCS 합성장치

MCS 합성촉매용 실험장치는 원료공급부, 합성부, 회수부, 미반응원료 처리부로 각각 나눌 수 있으며, Fig. 1에 그 개략도를 도시하였다.

원료공급부에서는 압력용기속의 MeCl을 감압 후 유량계(Matheson 602)로 조절하여 반응에 사용하였으며, 질소가스는 Molecular Sieve 5A / Drielite가 반반 충전된 가스정제관을 통과시켜 수분을 제거한 후 유량을 조절하여 사용하였다. 한편 원료규소는 촉매와 접촉물질을 제조하여 반응기의 상부 투입구를 통해 주입하였다.

MCS 합성용 유동충반응기는 Pyrex로 제작하였으며, 전장은 100 cm이고, 분배기에서 반응기 상부까지의 길이는 40 cm, MeCl의 주입구에서 분배기까지 길이는 40 cm, MeCl의 주입구와 하부 열전대꽃이 까지의 길이는 20 cm이며, 반응기의 직경은 3.4 cm 및 뚜껑의 직경은 5.5 cm로 제작하여 사용하였다. 반응기의 하부에 열전대를 삽입하여 분배기 아래 중앙부의 온도를 측정할 수 있게 하였고, 하부관의 측면으로 MeCl과 질소가 공급되도록 연결하였으며, 반응기의 하부에는 직경 5 mm의 유리구슬을 충진시켜 공급되는 질소가 접촉물질의 활성화온도인 400°C까지 상승토록 하였다. 분배기는 두께 2 mm의 유리판에 1 mm의 구멍 20개를 뚫어 반응기의 중앙부분에 설치하였으며, 유동충 지지대를 겸한 MeCl의 분배기로서 역할을 하였다. 분배기 밑에 200 mesh의 SUS망과 그 밑에 5 mm 두께의 세라믹솜으로 지지하여 시료가 하부로 빠지지 않게 하였다. 반응물의 양호한 교반을 위해 3개의 임펠러가 상하로 부착된 교반기를 사용하였으며, 교반축과 모타사이에 테프론씰을 사용하여 생성물이 누설되지 않도록 하였다. 반응기의 온도는 외부가 열기(350 W)로 가열토록 하였으며, 온도제어기(한영전자 DX-9)와 전력조정기(한영전자 TRP Thryster, 2.5 KW)를 사용하여 가열기의 전력을 조절하여 반응기의 온도를 제어하도록 하였다.

반응기의 뚜껑에는 시료주입구, 유동충내부의 온도를 측정할 수 있는 열전대삽입관, 교반기연결구, 제품유출구가 각각 부착되어 있다. 반응기의 뚜껑은 가열히터로 120°C 정도로 유지하여 고비접물질이 응축되지 않도록 가열하였다. 한편 반응기 하부에 위치한 MeCl 주입구 직전에 U자 마노미터를 연결하여 유동충의 압력차를 측정하였으며, 실험중 유동충의 이상여부를 확인하였다.

MCS 회수부에서는 영하 25°C의 냉매를 순환시키는 Grapham 응축기(길이 50 cm) 1개와 Friedrich 응축기(길이 30 cm) 1개로서 생성 MCS의 증기를 응축시킨 후, 눈금이 새겨진 매스실린더형 2구 회수수기(500 ml)에 받아 매 시간마다 MCS의 량을 측정할 수 있도록 하였다. 한편 미반응 MeCl은 영하 42°C

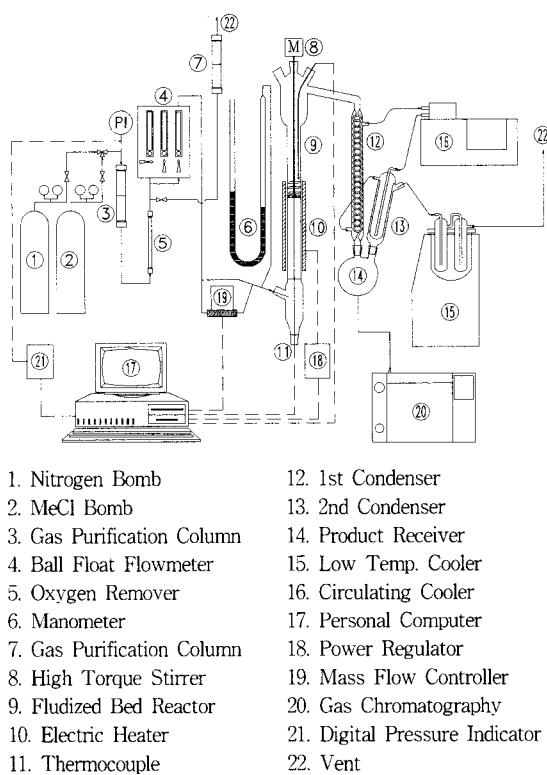


Fig. 1. Schematic of the experimental apparatus for MCS synthesis.

의 저온조(JEIO제, CTB-X1)를 사용하여 액화시켜 처리하였다.

### 2.3. 실험과정

촉매 CuCl, ZnCl<sub>2</sub>, Sn, Cd를 각각 평량하여 100°C 이상으로 가온된 막자사발에 넣고 잘게 부수면서 혼합하여 기 평량한 규소와 섞거나(단순혼합법), 또는 적당량의 용매(노말헥산 혹은 아세톤)를 부어 슬러리로 만들어 잘 혼합한다. 이 슬러리상의 혼합물을 용매증발기에 넣고 50°C/20 torr로 20 min 정도 유지시켜 용매를 제거한다(함침법). 이 혼합물을 유동층 반응기애 넣고, 교반기를 작동시키지 않은 상태에서 질소를 유동화유속 이하로 흘러 보내면서 승온시키면 220°C 정도에서 사염화실란(SiCl<sub>4</sub>)의 흰색 증기가 발생되기 시작하며 310°C까지 승온시켜 1 hr 유지시키면 사염화실란의 발생이 마무리되고 접촉물질이 제조된다. 유동층의 온도유지를 위해 30 rpm에서 간헐적으로 교반시키면서 온도를 390°C 정도로 승온시키고, 질소분위기하에서 3 hr 동안 유지시키면 활성화된 접촉물질을 획득할 수 있다. 이 활성화된 접촉물질을 300°C 정도에서 교반시키면서 반응기 하부로 MeCl을 주입시키면 유동층이 형성되면서 반응하기 시작하며, 생성된 MCS를 응축기에서 액화시켜 눈금이 새겨진 수기로서 주기적으로 그 생성량을 측정한다.

본 연구에서는 촉매로 사용되는 금속 혹은 금속염화물의 영향을 MCS의 반응속도, DDS의 선택도, 규소의 최종 소모율에 기준하여 각각 평가하였다. 반응속도는 “생성 MCS의 무게(g)/hr.잔여 규소의 무게(kg)”(MCS-g/hr.Si-Kg)로 표시하였고,

규소가 40% 전환시의 값으로 측정하였다. DDS의 선택도는 전체 MCS중 DDS의 백분율(%)이나 DDS에 무게분율에 대한 TCMS의 무게분율의 비(T / D)로서 표시하였으며, T / D는 주 생성물에 대한 불순물의 비를 나타내고 있다. 규소소모율(Silicon Utilization)은 생성물과 잔사를 각각 분석하여 결정하였다.

### 2.4. 조성분석

원료 규소중의 불순물의 함량은 ICP-MS(VG, PQ II)로서 정량분석을 하였으며, 불순물은 Fe 1%, Al 0.23%, Ti 0.04%, Ca 0.15%, Mn 0.03% 등으로 총량은 2% 이하였고, 규소의 순도는 98% 이상이었다. 접촉물질의 생성은 XRD(MAC Science, MXP-18)를 사용하여 확인하였고, 합성된 MCS중의 MeCl, TMS(tetramethylsilane), DDS, TCMS, TMCS, DCMS의 정성분석은 C<sup>13</sup>-NMR(Bruker, BZH 300/50)를 사용하였으며, 그 분석 결과의 피크를 Fig. 2에 도시하였다. C<sup>13</sup>-NMR 스펙트럼의 특성피크로부터 TMS(0 ppm), TMCS(0.7 ppm), MeCl (0.9~1.0 ppm), DCMS(3.26 ppm), DDS(6.66 ppm), TCMS(9.8 ppm)을 각각 문현으로부터 확인하였다[13]. 합성된 MCS의 정량분석은 80/100 Chromosorb PAW상에 70% FS-1265:30% OV-101 20%가 담지된 충전물 column과 TCD를 이용한 GC(영린기기, M600D)를 사용하였으며, 분리된 물질의 크로마토그램상의 체류시간은 MeCl, TMS, DCMS, TMCS, TCMS, DDS, 고비점분(주로 disilane류)의 순서였다.

### 3. 결과 및 고찰

반응온도는 300°C, 반응압력은 상압, MeCl 유량은 120 cm<sup>3</sup>/min, 교반속도는 60 rpm, 규소의 입도와 전처리조건은 각각 일정하게 두고, 접촉물질의 제조, 촉매의 종류 및 양의 영향을 조사하였다.

#### 3.1. 접촉물질의 조제 및 영향

접촉물질을 조제할 때 구리촉매와 조촉매들을 잘게 부수면서 혼합하고, 이 혼합물을 규소 입자표면에 균일하게 물리적으로 도포시킨 다음 화학적으로 반응시키는 것이 필요하였다. 촉매입자들을 1~2 μm 수준으로 잘게 분쇄하여 실험에 사용한 결과, 촉매입자가 규소입자의 표면에 균일하게 도포되어 촉매의 손실이 적을 뿐 아니라 분산(dispersion)이 우수해져서, 초기 반응속도뿐 아니라 DDS의 선택도도 양호해짐을 확인하였다.

규소입자와 그 주위에 도포된 미세한 혼합촉매입자가 반응하여 사염화규소를 방출하면서 η상 접촉물질을 규소입자표면에 생성시킨다. 혼합촉매는 단일촉매를 사용했을 경우 보다 용접이 강하되며[12], CuCl만 사용되었을 때에는 280~300°C에서 반응이 시작되었으나 본 연구의 4원촉매계에서는 220°C 부근에서 반응이 시작되었다. 이때 반응으로 인해 규소입자표면에 η상 접촉물질이 생성되거나 자유구리가 도포된다. 이 상태의 촉매를 MeCl과 반응시키는 것보다 390°C 정도의 고온에서 활성화시킨 후 반응시킬 때 DDS의 선택도가 양호하였다. 이것은 접촉물질을 고온에서 활성화시킴으로서 규소면에 남아있는 자유구리가 규소와 반응하여 활성촉매인 η상 접촉물질로 전환되는 것으로 판단된다. 실온으로 냉각시킨 이 활성화된 접촉

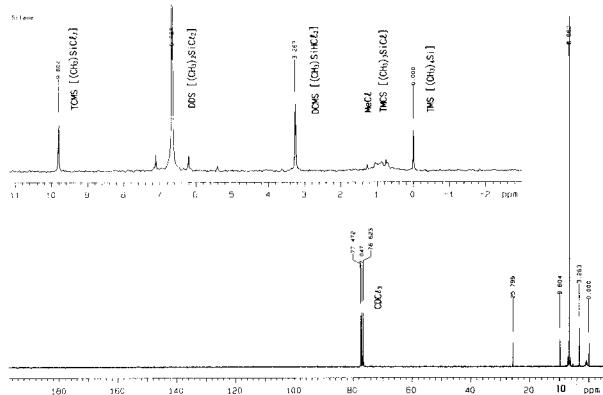


Fig. 2. NMR spectra of crude MCS.

물질은 공기중에 노출시켜도 300°C 절소분위기로 재활성화시켜 반응에 사용하였을 때에 선택도와 반응속도가 더 우수하였다. 이 사실을 Gasper-Galvin 등[8]은 촉매의 aging에 의한 효과로 설명하였다.

$\eta$  상 접촉물질을 거치지 않고 구리입자와 규소입자를 MeCl 분위기하에서 반응시켜 MCS를 제조할 때 필요한 반응유도기간은 1.5 hr 정도였으나, 고활성의  $\eta$  상 접촉물질을 MeCl과 반응시킬 경우 반응유도기간이 10 min 정도로 감소하였으며, MCS의 선택도가 증가하였고 빠른 반응속도를 유지할 수 있었다.

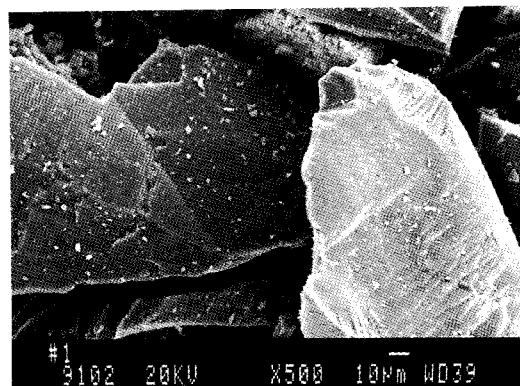
MCS합성의  $\eta$  상 접촉물질의 생성, 성장 및 소멸되는 상태를 Fig. 3에 도시하였다. 초기에는 규소입자표면에  $\eta$  상 접촉물질이 역파리미드형으로 박혀 사각밀면만 볼 수 있으나,  $\eta$  상 접촉물질과 MeCl이 반응하여 DDS를 생성시키고 규소가 소모됨에 따라  $\eta$  상 접촉물질이 점차 규소입자의 중심부로 이동해감을 보여준다.  $\eta$  상 접촉물질은 성장뿐 아니라 여러 가지 요인으로 인해 활성이 저하되거나 약해 된다[6]. 최종사진은 규소입자가 80% 이상 반응된 후 접촉물질이 규소입자로부터 떨어져 나가 활성을 약한 상태의 입자를 찍은 사진이다.

원료 규소와 접촉물질의 XRD로 분석한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 패턴 1에서는 원료규소의 피크( $2\theta = 28, 47, 56$ )만을 보여주고 있으나, 패턴 2는 규소피크 이외에  $\eta$  상 합금으로 추정되는 피크가 규소피크 바로 왼편에 보이고 있어 규소입자표면에 접촉물질이 형성되었음을 알 수 있고, 또한 자유구리피크( $2\theta = 43, 51$ )가 조금 보이고 있다. 한편 패턴 3은 반응후의 잔사를 분석한 것이며  $\eta$  상 합금의 피크가 거의 없어졌으나 자유구리의 피크가 커 대부분임을 알 수 있다. 또한 규소피크에 비해 구리피크가 상대적으로 커져 구리함량이 많은 물질임을 보여주며, 이 잔사를 정량분석 결과 구리함량이 65%였다.

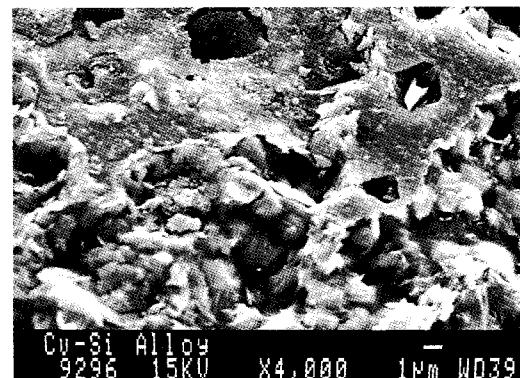
### 3.2. 촉매의 영향

MCS합성 촉매로는 기본 구리촉매에 조촉매 Zn, Sn, Al 등이나 이들의 염화물들을 추가조합시킨 촉매계가 사용되어 왔으며, 최근 Cu/Zn/Sn 및 이들의 염화물로 구성된 3원촉매 혹은 여기에 미량의 조촉매가 더 추가된 4원촉매계가 가장 효과적임이 밝혀졌다[4, 7-12, 14, 15].

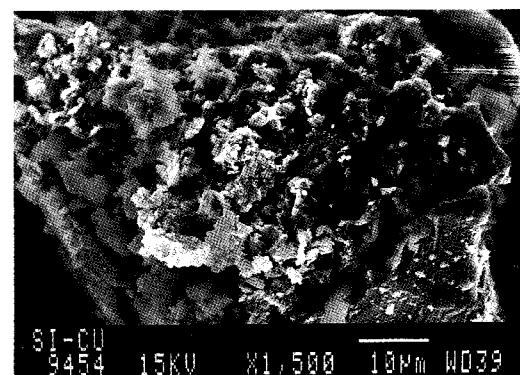
구리 공급원으로는 CuCl, CuO, 금속구리 등이 사용되어 왔으나 접촉물질의 제조를 통한 MCS의 합성에는 반응단계가 적고 반응유도기간이 짧은 CuCl 촉매만을 사용하였다. Zn 조촉



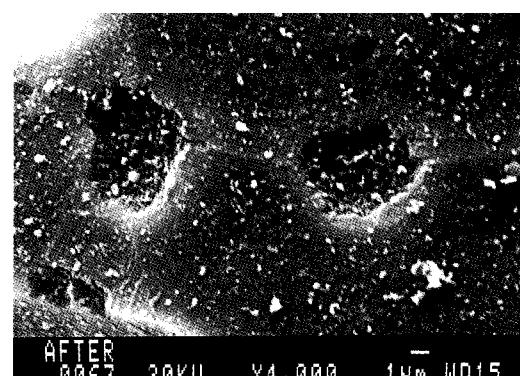
(a) Silicon particles before reaction



(b) After 10% reaction



(c) After 50% reaction



(d) Residue after reaction

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the contact masses on silicon surface during MCS synthesis.

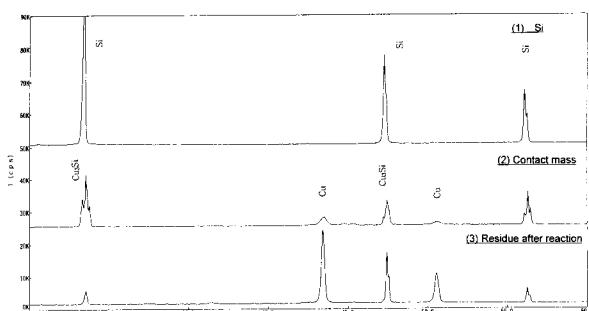


Fig. 4. XRD Spectra of the Si(1), the contact mass(2) and the residue after reaction(3).

매의 공급원으로는 미립 Zn과  $ZnCl_2$ 를 각각 사용하였으며, 미립 Zn이 사용은 간편하였으나 함침법으로 접촉물질을 제조시에는 용매에 용해성이 양호한  $ZnCl_2$ 이 더 유용하였다. 또한 Zn 미립을 사용할 경우 생성되는 미량의 불순물로 인해 MCS가 노랗게 착색되었으나  $ZnCl_2$ 를 사용할 경우에는 무색투명하였으므로, Zn 촉매로서  $ZnCl_2$ 를 사용하였다. Sn 조촉매의 공급원으로는 미립 Sn와  $SnCl_2$ 의 사용을 시도하였으나, 사용이 용이한 미립 Sn만을 사용하였다.

Table 1에서는 여러가지 촉매계의 반응속도, 선택도 및 규소소모율을 각각 보여주고 있다. CuCl 단독촉매계(구리함량 10%)로 부터 MCS를 합성한 결과, 반응유도시간이 1.5 hr으로 길고 선택도(T / D)도 0.2로 저조하였으며, 320°C에서도 반응속도가 낮아 공업적으로는 부적합함을 알 수 있었다. 반면 Cu / Zn 촉매계는 구리만을 사용하는 촉매계에 비해 반응속도가 증가되고 DDS의 선택도가 현저하게 증가함이 문헌과 일치하였다[4, 7, 8]. 여기서 Zn 조촉매의 역할은  $\eta$ 상 접촉물질중의 규소가 반응에 의해 소모됨에 따라 규소의 확산속도를 증가시켜 규소의 공급속도를 크게 하고,  $MeCl$ 의 해리흡착을 증가시킴으로써  $Si-CH_3$  결합을 가속시켜 반응속도를 증가시키는 것으로 생각된다. 한편 Cu / Zn에 Sn을 추가시킨 3원촉매계는 반응속도뿐 아니라 DDS의 선택도를 뚜렷하게 증가시켰다. 조촉매 Zn과 Sn이 각각 사용될 때 보다는 함께 사용될 때 반응속도와 선택도가 증가하였으며, 이는 두촉매의 시너지효과에 의한 것으로 알려졌다[4, 8]. 여기서 Sn은 염소의 표면이동을 촉진시키고 활성점들의 재형성을 가속시키는 것으로 판단되며, 따라서 고농도의 Sn(구리기준 2000 ppm 이상)의 사용은 염소함량이 많은 TCMS의 생성을 가속시키고 저농도로 Sn(구리기준 500-1000 ppm)을 사용하면 DDS의 선택도를 증가시킬 수 확인되었다[14].

3원촉매에 Cd[15]이나 La[10]을 추가한 4원촉매도 우수한 선택도와 반응속도를 보여주고 있다.

### 3.3. 카드뮴(Cd) 촉매의 영향

Zock[9]는 구리촉매에 구리기준 1.9% Cd를 조촉매로 첨가시켜 접촉물질을 제조한 후 규소소모율이 87%가 될 때까지  $MeCl$ 과 반응시키면 DDS의 선택도를 최대 94% / 평균 84%까지 높일 수 있음을 확인하였다. 이 촉매계는 초기선택도와 반응속도가 낮은 반면, 규소소모율이 30%에서 80% 사이에서는

Table 1. Effect of Catalyst Mixture System on the Reaction Rate, Selectivity and Si Utilization

Catalyst Mixture System	Reaction Rate (MCS-g/hr.Si-kg)	Selectivity (T/D)	Si Utilization (%)	비고
Cu(10)	43	0.20	—	320°C
Cu/Zn(10/1)	377	0.15	57	"
Cu/Zn/Sn(5/0.5/0.005) (GE공정) <sup>[4]</sup>	84	0.05	89	300°C
Cu/Zn/Sn(5/0.5/0.05)	110	0.05	90	"
Cu/Zn/Sn/Cd(5/0.5/0.005/0.005) (Rhone-Poulenc공정) <sup>[10]</sup>	175	0.035	92	"
Cu/Zn/Sn/La(5/0.5/0.37/0.018/0.13)(Rhone-Poulenc공정) <sup>[10]</sup>	130	0.035	58	315°C

\* Reaction Rate와 Selectivity(T/D)는 규소소모율 40%(GE공정의 경우 20%; Rhone-Poulenc공정의 경우 전체평균)에서 각각 측정된 값들임

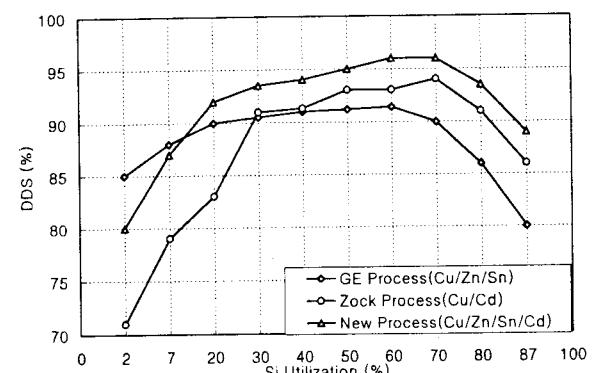


Fig. 5. Effect of Cd as a promoter on the DDS selectivity.

반응속도와 선택도가 높은 값으로 유지됨을 보여 주었다. Cu / Zn / Sn계의 3원촉매에 Cd 금속촉매를 추가한 4원촉매로서 MCS를 합성시, Fig 5에서 보여주는 것과 같이 규소소모율이 30% 정도(반응시간 5-10 hr) 이전에는 DDS의 선택도가 3원촉매를 사용할 때 보다 낮았으나, 규소소모율이 30%~87% 범위에서는 선택도가 Cu / Zn / Sn의 3원촉매계(GE공정)나 Cu / Cd의 2원촉매계(Zock공정) 보다 우수하였다[15]. 그 이유는 반응초기에는 Cd촉매의 영향이 적어 3원촉매가 반응계를 지배하게 되나 반응후기에는 Cd촉매의 영향이 증가하여 규소소모율이 87% 까지 될 때에도 선택도가 우수함에 기인한다. Cu / Zn / Sn 촉매계의 반응속도는 300°C / 규소소모율 20%에서 84(g-MCS / hr.kg-Si) 이었고[3, 4], Cu / Cd 촉매계의 반응속도는 335°C / 규소소모율 21%에서 190이었다[9]. Cu / Cd계의 높은 반응속도는 높은 반응온도에 기인한다[2]. 본 연구의 경우 300°C / 규소소모율 40%에서 반응속도가 175로 비교적 높게 유지되었다.

반응초기의 저반응속도와 저선택도는 접촉물질의 제조시나 반응초기에 CuCl와 Cd가 반응하여 자유구리가 유리되어[12]

활성점이 감소하는 것에 기인하며, Cd의 농도가 전할 수록 이 효과가 커지는 것으로 생각된다. 반응이 진행됨에 따라 규소입자 표면에서 Cd가 Cu와 공용하여 mobility와 분산성이 증대되고 활성점을 증가시켜 반응속도와 선택도가 커지는 것으로 판단된다. 그러나 반응후기에는 접촉물질상의 활성점이 규소표면으로 부터 중심부로 들어가게 되며(Fig. 3, c), 규소소모율이 70%를 넘어서면 접촉물질을 생성할 규소/촉매의 비가 작아지고 활성점의 수가 감소하게 되어, 선택도뿐 아니라 반응속도도 감소하는 것으로 판단된다.

### 3.4. 촉매량의 영향

촉매의 양에 따라 반응속도, DDS의 선택도, 규소소모율이 변화하였으며, 최적 반응속도와 선택도를 촉매의 양으로 조절할 필요가 있었다.

실험 초기에는 규소기준으로 구리촉매를 10 wt% 사용하였으나, 그 이후에는 농도를 7.5%, 6.5%, 6%, 5%로 각각 감소시켜 실험하였다. Fig. 6에서 보여주는 것과 같이, 촉매의 농도가 감소됨에 따라 선택도(T/D)는 양호해졌으며, 이는 활성점을 형성치 못한 자유구리의 량이 감소하여 부산물인 TCMS의 생성이 줄어든 것에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 촉매량의 감소는 활성점 형성을 위한 유효촉매의 감소로 결국 반응속도와 규소소모율의 감소를 초래함을 보여준다. 촉매농도가 7.5% 이상될 경우에는 반응속도가 350, 규소소모율이 80% 이상을 얻을 수 있었으나, 5%일 경우 반응속도가 110, 규소소모율이 70% 정도로 낮아졌다(단순혼합법). 그러나 함침법으로 접촉물질을 조제하여 반응시킬 때 촉매의 농도가 5%일 때에도 반응속도가 150 이상, 규소소모율이 90%가 됨을 확인하였으며, 이것은 활성점 형성을 위한 유효촉매가 증가한 것에 기인한다. 충분한 반응속도와 규소소모율을 갖기 위해 Batch법으로 MCS를 제조할 때에는 촉매농도가 5% 이상 필요하였으나, 연속식으로 MCS를 제조할 경우에는 반응기내에 촉매가 약간 축적되므로 5% 이하일지라도 충분하였다. 한편 촉매의 농도를 5% 사용하는 실험에서 단순혼합법의 경우 선택도(T/D)가 0.06이었으나, 함침법의 경우 선택도는 0.04이었다. 상기 반응속도, 선택도 및 규소소모율에 관한 결과로부터 함침법이 단순혼합법 보다 양호한 방법임을 보여주며, 이는 접촉물질의 제조시에 촉매입자가 규소표면에 잘 접촉되고 균일하게 분포되어 촉매의 손실이 적음에 기인한다.

$ZnCl_2$  사용량은 주로  $Zn/Cu$ 의 비가 0.1이 될 때 가장 양호하였으며 이 범위를 벗어나면 DDS의 선택도가 저하됨이 확인되었다[4]. 그러나 이 비율의  $Zn$ 을 사용할 경우 반응초기에는 촉매의 강도가 약간 높아 저비점 부산물이 소량 생성되었으나 반응말기에는  $Zn$ 의 손실로 반응속도가 상당히 감소하였다. 따라서 반응말기에  $Zn$ 을 첨가시키는 실험을 수행하여 반응속도는 증가되었으나 연속식으로 반응을 수행할 경우 공정이 복잡해지는 문제점이 있어 계속 사용치 않았다. Sn의 양은 구리기준 750-1500 ppm 범위에서 사용하였으며, Sn의 사용량이 적을 수록 반응속도가 감소하는 반면 선택도는 증가하는 경향이 있었다. 본 연구에서는  $Sn/Cu$ 을 1000 ppm 수준으로 사용하는 것이 반응속도와 선택도를 다 만족시켜 줄 수 있었다.

본 연구의 핵심은 Cd 조촉매의 영향으로서 반응속도와 선택

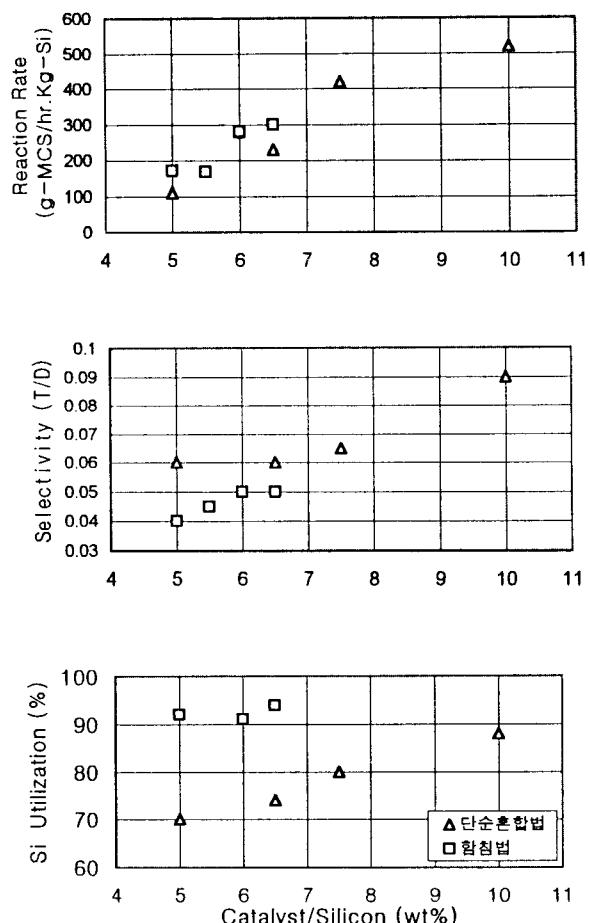


Fig. 6. Effect of the catalyst concentration on the reaction rate, selectivity and Si utilization.

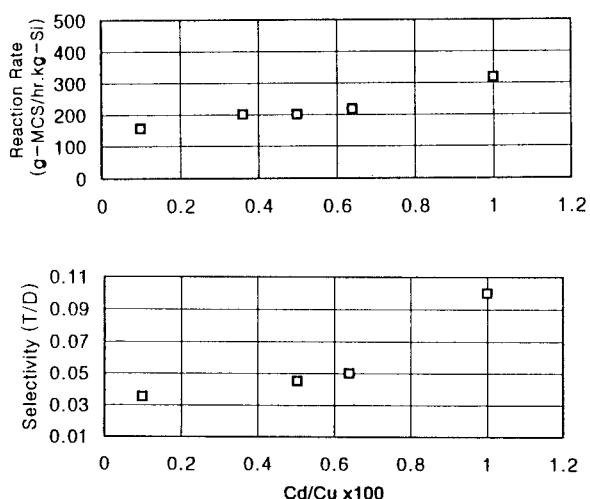


Fig. 7. Effect of the Cd concentration on the average reaction rate and selectivity.

도(T/D)를 상당히 향상시킬 수 있음을 Fig. 7에서 보여준다. 반응속도와 선택도는 반응완료점까지의 평균값을 각각 나타낸다. Cd 촉매의 농도는 Cd/Cu비로서 표시하였으며, 0.001~0.01의 범위에서 실험한 결과를 도시하였다. Cd/Cu비가 0.01에서는 선택도(T/D)가 0.1로 양호하지 않았으나, 농도가 0.005로 감소함에 따라 차츰 양호해져 Cd/Cu비가 0.001에서는 0.035로 극히 우수해짐을 보여준다. 반면에 반응속도는 Cd촉매의 영향이 감소해짐에 따라 감소함을 보여준다. 따라서 0.01 이상의 고농도 보다는 0.001~0.005 범위의 저농도에서 고선택도와 적절한 반응속도를 유지할 수 있었다.

이 촉매계를 사용하였을 때 대표적으로 규소소모율이 74% 까지의 DDS의 평균선택도는 92.8%, 규소소모율이 92% 까지 DDS의 평균선택도는 92%(T/D = 0.035), 순간 최대선택도는 96%, 규소소모율 40%에서 반응속도가 175(g-MCS / hr.kg-Si)로서 종래 3원촉매계(규소소모율 89%, DDS의 평균선택도 89.5%, 반응속도 84)[3, 4]보다 우수한 결과를 보여 주었다. 그 조성은 DDS ; 92%, TCMS ; 3.2%, TMCS ; 2.4%, DCMS ; 0.6%, 고비점분 ; 1.7%이었다.

## 5. 결 론

- 원료 규소와 MeCl로부터 MCS를 합성하는 촉매로서 기존 3원촉매계(Cu/Zn/Sn)에 조촉매 Cd를 추가시킨 4원촉매계를 사용시 반응속도, DDS의 선택도 및 규소소모율이 3원촉매계보다 우수함을 확인하였다.

- 상기 (1)의 4원촉매계를 Zn/Cu = 0.1, Sn/Cu = 0.001, Cd/Cu = 0.001가 되도록 구성하고 미세하게 뺏으면서 섞은 후, 규소와 혼합촉매(규소 : 촉매 = 95 : 5)를 용매하에서 혼합하고 잘 건조하여 질소분위기, 310°C에서 접촉물질을 제조한 후, 390°C에서 활성화된 접촉물질을 제조하였을 때 그 접촉물질이 MCS 합성에 우수한 결과를 보여주었다.

- CuCl/ZnCl<sub>2</sub>/Sn/Cd의 4원촉매계를 사용하여 MCS를 합

성할 경우, 규소기준 촉매량이 5% 정도로도 충분하였으며, 상기 (2)의 조성에서 DDS의 평균선택도가 92%(3원촉매, 89.5%), 규소소모율이 92%(3원촉매, 89%)로 증가하였고, 규소소모율 40%에서 반응속도는 175(g-MCS / hr.kg-Si)이었다.

## 참 고 문 헌

- R. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Cat.*, 3, 414(1964).
- R. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Cat.*, 4, 43(1965).
- W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, and J. W. Flock, U. S. Pat. 4,500,724 GE (1986).
- W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, and J. W. Flock, *J. Catal.*, 100, 240(1986).
- R. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Cat.*, 4, 123(1965).
- M. G. R. T. Cooker, R. P. A. Hof, and P. J. Berg, *J. Organometal. Chem.*, 84, 305(1975).
- T. C. Frank, K. B. Kester, and T. L. Falconer, *J. Cat.*, 91, 46(1985).
- L. D. Gasper-Galvin, D. M. Sevenich, H. B. Friedrich, and D. G. Rethwisch, *J. Cat.*, 128, 468(1991).
- H. F. Zock, U. S. Pat. Lever Brothers Co., 3,446,829(1969).
- J. L. Plagne, G. Guy and C. Roland, E. U. Pat. 0470020A1, Rhone-Poulenc (1991).
- S. J. Potocnik and J. L. Falconer, *J. Cat.*, 147, 101(1994).
- M. G. R. T. Cooker, J. H. N. De Bruyn, and P. J. Berg, *J. Organometal. Chem.*, 99, 371(1975).
- E. Breitmainer and W. Voelter, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", 3rd ed., VCH (1989).
- J. P. Kim and D. G. Rethwisch, *J. Cat.*, 134, 168(1992).
- C. K. Cho, K. D. Han, J. S. Kim, and K. S. Chang, Korea Pat. 출원번호 96-12958 (1996).