

실험계획법에 의한 메틸염화실란 합성의 최적공정조건

조철군·한기도

한화그룹종합연구소

(1998년 1월 10일 접수, 1998년 3월 11일 채택)

Optimum Process Condition by Experimental Design Method for the Synthesis of Methylchlorosilanes (MCS)

Chul Kun Cho and Kee Do Han

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

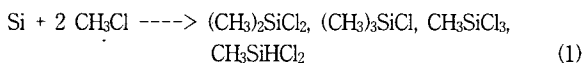
(Received January 10, 1998, Accepted March 11, 1998)

요약 : 실리콘의 모노머로 사용되고 있는 MCS의 합성 최적조건에 관한 연구를 수행하였다. 4원촉매계(CuCl/ZnCl₂/Sn/Cd)와 원료규소로부터 접촉물질을 제조한 후, 염화메틸과 반응시켜 MCS를 합성할 때 실험계획법에 따라 실험하고 해석하여 하나의 공정조건을 확립하였다. 접촉물질 50g, 교반속도 60rpm, 상압에서 최적반응온도와 MeCl 유량은 각각 300-305°C와 70-80 cm³/min이었다. 또한 연속적으로 실험을 수행하여 최적공정조건을 확인하였으며, MeCl의 전환율 67%와 규소소모율 92%에서 평균반응속도는 170 (g-MCS/hr.kg-Si), 평균선택도는 0.05이었으며, 연속식 실험결과로부터 총괄반응속도식의 파라미터와 최적압력을 구하였다.

Abstract : An optimum synthetic condition was studied for the MCS used as a silicone monomer. The contact mixture was made from the four component catalyst system(CuCl/ZnCl₂/Sn/Cd) and silicon particles. The contact mass was used for a series of experiments with methyl chloride, which were designed and done to explore the optimum condition for MCS synthesis by an experimental design method. The optimum temperature and MeCl flow rate, which were obtained using 50 g contact mass at 60 rpm and 1 atm, were in the range of 300-305°C and of 70-80 ccm. Also a continuous run was performed to confirm the conditions. The results showed that the average reaction rate and selectivity were 170 (g-MCS/hr.kg-Si) and 0.05 respectively at 67% conversion of MeCl and 92% silicon utilization rate. Also the parameters of overall reaction rate equation and a total pressure were estimated on the basis of the results of the continuous run.

1. 서론

유기규소 화합물(silicone)은 메틸염화실란(methylchlorosilane : MCS)으로부터 유도되는 물질로서 siloxane결합(Si-O-Si)을 골격으로 하며 메틸, 페닐, 비닐 등 유기기를 함유하는 고분자물질이다. 유기규소화합물을 획득하는 핵심공정은 MCS 합성공정이며, 이는 원료 금속규소(Si)와 염화메틸(CH₃Cl; MeCl)로부터 식 (1)과 같은 직접합성법에 의해 제조된다.



이 반응은 온도 270~330°C, 압력 1~7 atm의 조건에서도 촉매하에서 진행되는 비가역 반응이며, 80 Kcal/mole-MCS의 열을 방출하는 발열반응이다[1~3]. 발열반응으로 인한 제열을 용이하게 하기 위해 공정적으로는 반응기의 외부 혹은 내부에 제열코일이 장착된 유동층반응기나 교반유동층반응기를 널리 사용하고 있다[3]. 이 반응은 주생성물인 DDS(dichlorodimethylsilane) 이외에 TCMS(trichloromethylsilane), TMCS(trimethylchlorosilane), DCMS(dichloromethylsilane), 고비점 물질 등 부산물들이 생성되므로, 상업적인 용도가 많은 DDS의 선택도를 높게 유지시키는 것이 중요하다.

Voorhoeve와 Vlughter[2,4]는 식 (1)에서 구리촉매와 규소가 반응하여 η 상 접촉물질(contact mass)이라 불리는 활성점(active site)을 형성하고 이 활성점이 MeCl과 반응하여 MCS가 생성된다는 가설을 세우고 확인하였다. 또한 Joklik 등[5]과 Voorhoeve와 Vlughter [6]는 이 η 상 접촉물질을 MeCl과 반응시킬 때 반응메카니즘으로 흡착-표면반응-탈착의 3단계 모델을 적용시켜 실제반응 결과와 이론에 의한 예상결과가 잘 일치함을 확인하였다. η 상 접촉물질의 활성점상에 MeCl이 해리흡착하여 활성화되며, 이때 메틸기는 규소에 염소는 구리에 각각 흡착된다. 두 개의 메틸기가 규소표면상에 흡착되는 두활성점 이론은 DDS의 선택적 합성을 설명할 수 있는 중요한 흡착형태이다. 이 반응의 속도결정단계는 표면반응 단계로 알려졌다[6].

상기 해리흡착모델에 따른 반응속도식은 식 (2)와 같이 표시된다 [5].

$$r = \frac{k_p K_{\text{MeCl}} P_{\text{MeCl}}}{[1 + (K_{\text{MeCl}} P_{\text{MeCl}})^{1/2} + K_{\text{MCS}} P_{\text{MCS}}]^2} \quad (2)$$

여기서 r 은 반응속도(g-MCS/hr.kg-Si), k_p 는 속도상수(g-MCS/hr.kg-Si), K_{MeCl} 와 K_{MCS} 는 각각 흡착평형상수(atm⁻¹), P_{MeCl} 와 P_{MCS} 는 분압(atm)을 각각 나타낸다. 300°C, 1.3 atm, 10% Cu촉매하의 밀폐계 교반반응기에서 측정된 식 (2)의 K_p 는 2025(MeCl-mole/kg-Cu.hr), K_{MeCl} 은 0.0028 atm⁻¹, K_{MCS} 은 0.52 atm⁻¹이었으며, 이들

은 9 atm의 흐름계에서도 성공적으로 적용되었다고 보고된 바 있다[3].

본 연구에서는 기존 Cu/Zn/Sn의 3원촉매계[7]에 Cd 촉매를 추가시킨 Cu/Zn/Sn/Cd의 4원촉매계를 사용하였으며, 3원촉매계를 사용할 경우 η 상 접촉물질이 거의 반응된 반응후기(규소소모율 70% 이후)에는 반응속도와 DDS의 선택도가 격감하나, Cd를 추가시킨 4원촉매계는 반응후기에도 반응속도와 선택도가 특히 우수함을 보여주었다[8]. 본 연구는 공업용 규소와 Cu/Zn/Sn/Cd의 4원촉매계로 접촉물질을 제조한 후 MeCl과 반응시킬 때, 최적 반응속도와 DDS의 선택도를 주는 반응온도와 MeCl의 유량을 찾아 내고, 최대 총괄반응속도와 최적전압을 구하는 것이 목적이다.

2. 실험

2.1. 원료 및 촉매

MCS 합성에 사용한 원료 규소는 Soekawa제(순도 98% 이상)를 분쇄하고 사분하여 사용하였다. 이 규소 성분중에는 철분이 1% 정도 함유되어 있었으며[8], 이 철분은 DDS 보다 TCMS의 생성을 유리하게 촉매작용을 하는 것으로 알려져 있어[6] 자석으로 제거시킨 후 실험에 사용하였다.

규소의 성분분석과 합성된 crude-MCS의 정성 및 정량분석은 이전의 자료에서 상세히 기술한 바와 같다[8]. MeCl은 Matheson 제(순도 99.9%)를 사용하였으며, 접촉물질의 유동층 제조 및 활성화화를 위해 대성산소제 액체질소(순도 99.99%)를 운반가스로 사용하였다. 촉매 및 조촉매로 사용된 금속 혹은 금속염화물은 Aldrich 제 시약을 잘게 갈아 사용하였다.

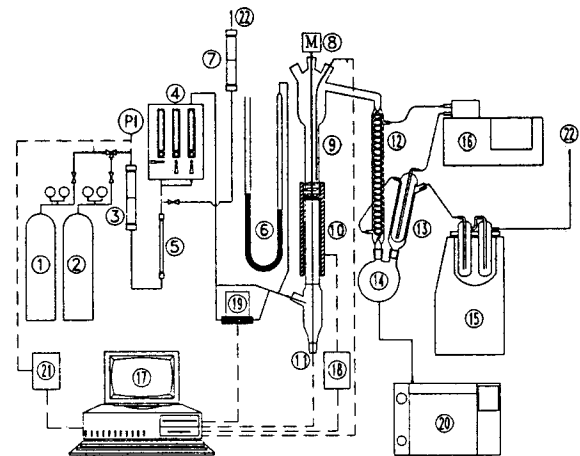
2.2. MCS 합성장치

본 연구에서는 접촉물질의 제조와 MCS 합성에 각각 다른 장치를 사용하였다. 접촉물질 제조장치는 반응기와 주변장치로 구성되어 있다. 반응기는 원통형(내경 10 cm×길이 20 cm) 유리관을 사용하였고, 관의 하부를 얇은 유리판으로 막고 유리판에 2 mm의 구멍 32개를 뚫어 분배기로 사용하였으며, 이중나선식 교반날개를 내부에 장착하여 접촉물질 제조시 멩침을 방지하고 제열을 용이하게 하였다. 반응기의 하부에는 온도측정용 열전대 삽입구와 유동층용 질소공급관을 설치하였고, 상부에는 규소주입구, 교반모터 연결구, 사염화규소 유출구를 각각 만들었으며, 사염화규소 유출구에 냉각기와 유출물용 수기를 연결하였다. 반응기의 온도는 측정된 내부온도, 제어기 및 가열기로서 조절하였으며, 가열기는 500 W 밴드히터를 반응기의 외부에 끼워 사용하였다.

MCS 합성장치의 주요부분은 원료공급부, MCS 합성반응기, MCS 회수부로 각각 나누어 질 수 있고, 그 개략도는 Fig. 1과 같다[8]. 반응기 내에 장착된 교반날개는 핏치임펠라형(길이 3.5 cm×폭 1 cm) 3개를 교반축에 일렬로 연결하여 사용하였다.

2.3. 접촉물질 제조

MCS를 합성하기 위한 원료로서 접촉물질 600 g을 먼저 배치반응으로 제조하였다. 4원촉매(CuCl/ZnCl₂/Sn/Cd)를 중량기준 조성이 Zn/Cu = 0.1, Sn/Cu = 0.001, Cd/Cu = 0.001가 되도록 구성하고, 규소와 촉매의 비가 95:5가 되도록 평량하여, 용매(노말헥산)하에서 슬러리 상태로 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 진공건조시켜 규소와 촉매를 물리적으로 접촉시킨 다음, 반응기에 주입하여 질소를 유동화유속 이하로 흘려 보내면서 승온시키면 220~310°C에서 사염화실란(SiCl₄)의 흰 연기가 발생하고 심하게 발열되므로, 접촉물질이 유동층이 되도록 60 rpm으로 교반시켜 제열이 용이하게 하였다. 이 온도에서 1 hr 더 유지시켜 사염화실란의 발생을 마무리시



- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1. Nitrogen Bomb | 12. 1st Condenser |
| 2. MeCl Bomb | 13. 2nd Condenser |
| 3. Gas Purification Column | 14. Product Receiver |
| 4. Ball Float Flowmeter | 15. Low Temp. Cooler |
| 5. Oxygen Remover | 16. Circulating Cooler |
| 6. Manometer | 17. Personal Computer |
| 7. Gas Purification Column | 18. Power Regulator |
| 8. High Torque Stirrer | 19. Mass Flow Controller |
| 9. Fluidized Bed Reactor | 20. Gas Chromatography |
| 10. Electric Heater | 21. Digital Pressure Indicator |
| 11. Thermocouple | 22. Vent |

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

키면 규소표면에 η 상 접촉물질(Cu₃Si)을 생성된다. 이 접촉물질을 질소분위기/390°C에서 3 hr 동안 유지시켜 고활성화된 η 상의 접촉물질을 획득하였다. 이 접촉물질을 냉각시킨 다음 질소분위기하의 데시케이터에 보관하고 매 실험시 꺼내어 사용하였다.

2.4. 실험계획

MCS의 합성반응을 최적화시키기 위해 교반유동층반응기내의 압력을 상압, 교반속도를 60 rpm으로 고정시킨 후, 반응온도와 MeCl의 유량을 실험인자로 하고 반응속도(g-MCS/hr.kg-Si)와 DDS의 선택도(TCMS/DDS : T/D)를 응답인자로 정하여, 중심합성계획(central composite design)을 사용하는 표면응답실험계획법(surface response experimental design method)을 활용하여 실험을 설계하였으며[9], 실험변수들의 중심점 및 범위는 아래 기준에 의해서 설정하였다.

반응온도가 상승함에 따라 반응속도가 일반적으로 증가하지만, 330°C 이상의 온도에서는 원료나 생성물이 분해되어 접촉물질을 오염시키거나 부생가스를 생성시킨다[3]. 반면에 270°C 이하에서는 선택도는 양호하나 반응속도가 격감하는 것으로 알려져 있어 300°C를 실험의 중심점으로 선택하고 270~330°C의 범위에서 실험을 계획하였다.

MeCl은 반응물로서 뿐 아니라 접촉물질을 유동화시키는 매체로서도 사용된다. 반응물로서 MeCl 유량의 증가는 양호한 유동화로 반응속도의 증가를 초래하지만, MeCl의 전환율이 감소되고 심하면 접촉물질이 유출되어 유효적절하게 반응시킬 수 없다. 반면에 MeCl의 유속이 너무 작으면 접촉물질의 유동이 원활하지 않고 반응속도가 적을 뿐 아니라, 반응후의 잔사도 반응기내에 계속 남아 부산물의 생성을 증가시킬 수 있다. 따라서 적절한 유량은 최소유

Table 1. Experimental Design for MCS Synthesis

Design Factors	Design Results
Experimental Variables	Reaction Temperature (°C), Flow Rate of MeCl (cm ³ /min; ccm)
Response Variables	Initial Reaction Rate (g-MCS/hr.kg-Si), DDS Selectivity (T/D)
Design Level	5 Levels
Reaction Temperature	271.7, 280, 300, 320, 328.3
Flow Rate of MeCl	17.6, 30, 60, 90, 102.4
Number of Runs	10
Run Order	Randomization

동화속도인 50 ccm(cm³/min)보다 약간 높은 60 ccm을 중심축으로 하여 실험계획을 하였다. 실험계획에 의해 설계된 실험인자, 수준, 범위, 횟수, 순서는 Table 1에 각각 도표화하였다. 여기서 실험수준은 임의로 선정하였으나 수준값들은 '중심합성계획'에 의해 산출된 값이며, 실험순서는 임의화시켜 실험오차가 최소화되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 규소의 입도와 전처리 조건, 촉매의 종류와 조성, 접촉물질의 조제법, 교반속도, 반응압력은 일정하게 두고[8], 반응온도와 MeCl의 유량이 반응속도와 DDS의 선택도에 미치는 영향을 실험계획법을 사용하여 최적화시켰다. 또한 이들 획득한 데이터들을 토대로 연속식 실험을 수행하여 최적조건을 확인하였으며, 총괄 반응속도식의 파라미터들과 압력의존성을 구하였다.

3.1. 규소의 입도의 영향과 전처리

본 연구의 유량에서 10~200 μm (평균입도 110 μm) 범위의 입도를 가진 규소를 사용하였을 때 유동화와 반응속도가 적당하였다. 그러나, 표준재 230번에 잔류한 입자가 비교적 큰 시료는 반응속도가 30% 감소하였지만 선택도는 양호하였다. 반면에 표준재 325번을 통과한 미립자를 반응에 사용하였을 때에는 규소와 촉매의 혼합이 용이하지 않아 유동층이 형성되지 않았으며, 반응성도 극히 불량하였다.

한편 규소표면에 산화층이 생기면 접촉물질의 제조시 유도시간이 길어지는 것으로 알려져 있어[10], 분쇄된 시료의 표면에 산화층이 형성되지 않도록 공기중에 노출시간을 최소화하고 질소 분위기하에서 계속 보관하면서 실험시에 꺼내어 사용한 결과 반응유도시간이 5분 정도로 양호하였다.

3.2. 교반속도의 영향

MCS의 합성시 반응열의 효과적인 제거와 반응물들의 긴밀한 접촉을 위해 유동층반응기는 필수적인 반응기 형태 중의 하나이다. 접촉물질을 미리 제조하여 반응에 사용하는 경우에는 강제교반이 없이도 반응이 잘 진행되었으나, 가끔 접촉물이 뭉쳐지거나 유동화매체에 의한 channeling이 일어나는 현상이 관측되었다. 이 경우 교반기를 반응기내에 설치하여 저속으로 교반을 시킴으로써 완벽한 유동층을 유지할 수 있었다. 또한 반응이 진행됨에 따라 η상이 규소입자의 내부로 침투되므로 MeCl이 η상과 반응하기 위해 규소내부로 침투해야 한다[8]. 따라서 교반에 의해 반응하는 규소표면이 마모되고 새 표면이 생성되어 반응속도를 증가시킬 수 있게 되므로 교반이 요구되기도 한다. 실제로 교반속도가 60 rpm에서

Table 2. Experimental Results by Experimental Design

Experimental Run Order	Temperature (°C)	Flow rate of MeCl (cm ³ /min)	Reaction Rate (g-MCS/hr.kg-Si)	DDS Selectivity (T/D)
1	300	17.6	112	0.045
2	300	102	155	0.028
3	320	30	155	0.072
4	320	90	239	0.041
5	300	60	211	0.056
6	271.7	60	98	0.052
7	328.2	60	225	0.089
8	280	30	70	0.059
9	300	60	224	0.048
10	280	90	98	0.051

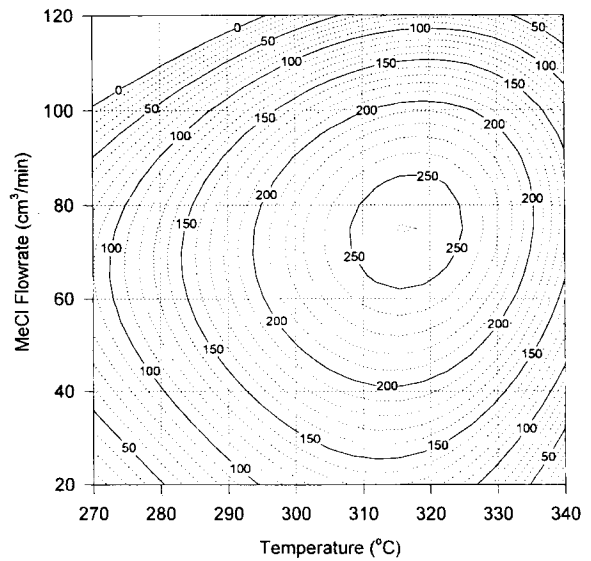


Fig. 2. Effect of reaction temperature and MeCl flow rate on reaction rate.

120 rpm으로 2배 증가됨에 따라 반응속도가 1.3배 상승함을 확인하였다. 본 실험장치에서는 교반속도가 40~60 rpm 범위에서도 유동층이 우수함을 확인하였으며, 이 이상으로 교반시킬 경우에는 오히려 입자를 과대마모시켜 η상의 작은 알갱이(fit)가 규소입자면으로부터 이탈되어 나와 반응기의 바닥에 깔려 있는 것이 확인되었다. 따라서 교반속도를 60 rpm으로 고정시켜 실험계획법을 적용하였다.

3.3. MCS의 최적합성

실험계획에 의해 설계된 실험조건과 실험한 결과를 Table 2에 함께 도표화하였다. 실험결과는 "Design-Expert" 소프트웨어[Stat-Ease Inc., 1989]를 활용하여 반응온도와 MeCl의 유량을 반응속도와 DDS의 선택도에 각각 상관관계를 찾는 다중회귀식들을 얻을 수 있었으며, 이 식들과 Sigma Plot 2.0[Jandel Corporation, 1994]을 이용하여 상관그래프들을 획득할 수 있었다. Fig. 2와 Fig. 4는 실험인자들인 반응온도와 MeCl의 유량에 대한 응답인자들인 반응속도(Fig. 2에서 등고선)와 선택도(Fig. 4에서 등고선)의 관계를 각각 보여주고 있으며, 실험인자에 대한 응답인자인 반응속도와 선택

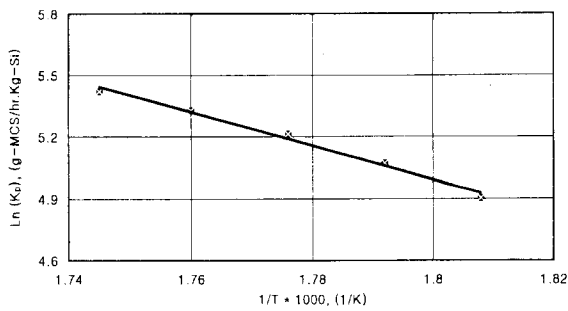


Fig. 3 Arrhenius plot.

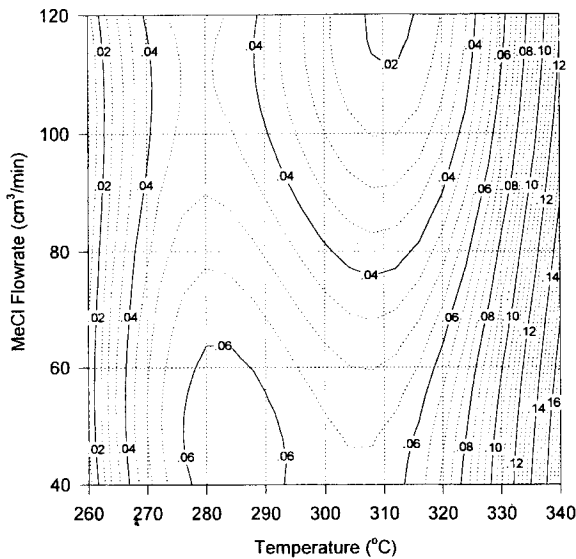


Fig. 4. Effect of reaction temperature and MeCl flow rate on DDS Selectivity(T/D).

도의 결정계수(coefficient of determination)는 각각 0.95와 0.93로서 양호한 상관관계를 보여주었다. 이 상관 그래프들로부터 실험 인자와 응답인자에 대한 정보를 획득하고 결론을 도출하였다.

3.3.1. 반응온도의 영향

Fig. 2에서 보여주듯이 동일온도에서 불 때 MeCl의 유량이 너무 크거나 작아도 반응속도가 감소하며, 그 원인은 3.3.2절에서 설명하였다. MeCl의 유량이 70~80 ccm 부근에서 반응속도가 최대이므로 이 유량 범위에서만 온도의 영향을 살펴보았다.

반응온도가 300℃ 이하일 때 온도의 상승에 따라 반응속도가 상승하였으며, 온도 1(K) 상승시 반응속도는 4(g-MCS/hr.kg-Si) 만큼 상승하였다. 이 온도범위에서 반응속도의 온도의존성은 식 (3)의 Arrhenius식에 의해 잘 설명된다.

$$k_p = k_{p0} \text{Exp}(-E_a/RT) \tag{3}$$

여기서 k_{p0} 는 빈도수 인자, E_a 는 활성화에너지(Kcal/mole), R은 기체상수(1.987 cal/mole.K), T는 절대온도(K)이다. Fig. 3은 280~300℃ 범위에서 Arrhenius plot을 보여주며(결정계수 = 0.98), 직선의 절편으로부터 빈도수인자(3.53×10^8)를 얻고, 기울기(-8.16)로부터 활성화에너지(E_a) 값을 얻을 수 있었으며, 그 값은 16.2(Kcal/mole)이었다. 한편 Si/Cu 촉매계에서 활성화에너지 값은 20~27(Kcal/mole)을 보여 주었으며[2, 3], Si/Cu/Zn/Sn의 3원촉매계에서 활성화에너지

값은 13~14의 낮은 값을 보여 주기도 하였다[11]. 따라서 식 (3)은,

$$k_p = 3.53 \times 10^8 \text{Exp}(-8167/T) \tag{4}$$

로 나타낼 수 있다. 300℃, 70 ccm에서 반응속도는 230(g-MCS/hr.kg-Si)로서 문헌치[7] 139(g-MCS/hr.kg-Si) 보다 높은 값을 보여주었다[선택도(T/D)가 0.05 정도에서 비교되었음].

310~325℃ 범위에서는 온도상승에 따른 반응속도의 변화율은 미미하며, 315℃에서 최대 반응속도를 보여주었으며, 그 값은 260(g-MCS/hr.kg-Si)이었다. 한편 330℃ 이상에서는 온도상승에 따른 반응속도가 다소 가파르게 감소함을 보여주며, 반응온도 1(K) 상승시 반응속도는 7(g-MCS/hr.kg-Si) 만큼 감소하였다. 330℃ 이상에서는 접촉물질의 비활성화로 반응속도가 감소되거나, MeCl 혹은 생성 MCS가 메탄이나 염화수소 등의 저비점가스로 분해되어 반응속도가 감소되는 것으로 판단된다.

DDS의 선택도는 TCMS 대한 DDS의 비(T/D)로서 표시되며, DDS의 함량이 높고 TCMS의 함량이 적을 수록 T/D값이 적어지며 DDS에 대한 우수한 선택도를 의미한다. 반응온도에 따른 T/D의 관계를 보여주는 Fig. 4로부터, MeCl의 유량이 120 ccm이고 반응온도가 315℃일 때 T/D는 0.02로서 최저치를 나타내었으나, 유량이 70 ccm, 온도가 330℃에서는 T/D가 0.06에서 1.0까지 변화되었다. 한편 340℃에서는 T/D가 0.1 이상으로 온도의 상승에 따라 T/D의 급격한 상승을 보여 주었으며, 이는 접촉물질의 비활성화에 따라 DDS보다 부산물인 TCMS의 함량이 상대적으로 증가함에 기인한다. 반면 260~305℃ 범위에서는 반응온도가 상승함에 따라 T/D가 증가하나 그 변화율이 적음을 보여준다.

상기 결과들로부터 불 때 반응속도와 선택도(T/D)를 동시에 만족시켜 주는 최적온도범위는 305~315℃이지만, 본 연구의 MCS 합성은 발열이 심해 공업적 반응기에서는 열적 runaway가 없는 안전한 운전을 위해 반응기를 다소 보수적으로 운전할 필요가 있다. 따라서 반응온도는 상기값보다 약간 낮은 300~305℃ 범위가 최적인 것으로 판단되며, 대부분 공업적인 규모의 반응기에서도 300℃ 부근에서 반응기를 운전하는 것으로 알려져 있다[3].

3.3.2. MeCl 유량의 영향

Fig. 2의 반응온도 300~305℃ 부근에서 보면 최소유동화 유속(50 ccm 정도) 이하의 유속에서는 유동이 덜 활발하므로 유량의 증가에 따라 반응속도가 증가하였다. 그러나 유량이 75 ccm 부근에서는 반응속도가 260으로 최대를 보이다가, 유량이 100 ccm 이상에서는 반응속도가 200 이하로 급격하게 감소하였다. 이는 입자의 크기가 작은 미립자들이 비발동반되어 유출되어 나옴으로 인해 반응에 관계하는 입자들의 표면적이 감소하므로 반응속도가 감소하는 것으로 판단된다.

한편 Fig. 4에서 보면 50 ccm 부근에서 선택도(T/D)가 0.05 정도였으나, MeCl의 유량이 증가함에 따라 선택도가 감소하기 시작하여 120 ccm 부근에서 0.02로 최소가 되었다. 유량이 50 ccm 이하에서는 유동이 원활하지 않아 규소면과 MeCl의 접촉이 양호치 않고 비발동반되어 유출되지 않은 반응 후의 비활성화된 잔사들이 TCMS의 생성을 증가시킴으로서 선택도가 양호치 않은 것으로 생각된다. 그러나 120 ccm 부근에서는 비활성화된 잔사들이 양호하게 비발동반되어 유출되고 적절한 크기의 규소입자들만 반응기내에 남게 되어 규소면상의 접촉물질과 MeCl의 긴밀한 접촉에 의해 반응을 함으로 선택도가 우수한 것으로 생각된다. 그러나 유량에 따른 선택도의 변화율은 적었다.

미반응 MeCl의 양이 증가할 수록 분리하여 순환시켜야 하는 비용의 증가를 초래하기도 하며, 순환된 MeCl이 재사용될 때 제거되지 않은 불순물들로 인해 선택도가 다소 감소되는 것으로 알려져

있다. 따라서 상기의 반응속도, 선택도 및 경제적인 측면에서 볼 때, 접촉물질 50 g을 사용할 경우 MeCl의 유량은 최소유동화속도보다 약간 높은 값인 70~80 ccm 정도가 최적값으로 판단되며, 이때의 선택도는 0.04 정도였다.

3.4. 연속식 반응

유리제 유동층반응기(직경 4 cm)를 상압, 60 rpm, 300°C의 조건으로 유지시키면서, 반응기내 접촉물질의 평균잔류량이 85 g이 되도록 접촉물질을 매 20분마다 4 g/hr로 주입하고, 하부에는 MeCl를 평균 138 ccm의 유속으로 주입하여 상기 반응의 최적조건을 확인하는 연속적인 실험을 수행하였다. 전체 실험시간 202 hr 동안에 접촉물질 822 g을 주입하였으며, 14.5 g/hr의 속도로 2,922 g의 MCS를 획득하였다.

이 때 평균반응속도는 170(g-MCS/hr.kg-Si)으로서 3.3장의 최적치보다 다소 낮았으며, DDS의 평균선택도도 0.05로 상기 최적치보다 양호치 않았다. 이는 반응초기의 낮은 반응속도와 선택도, 반응후기의 누적되는 비활성 잔사에 의한 반응속도의 저하와 DDS 이외의 부생물생성에 기인하는 것으로 판단된다. 평균규소소모율은 92%로 양호하였으나, MeCl의 전환율은 67%로 약간 낮았다. 또한 유동층의 성질로서 높이/직경의 비는 1.5정도였고, MeCl의 체류시간은 18 sec, 접촉물질의 체류시간은 21.3 hr였다. MeCl 전환율을 상승시키기 위해 높이/직경의 비를 1.5보다 더 큰 값으로 상승시키거나 MeCl의 유량을 약간 낮출 필요가 있음을 보여주었다. 유동층내 촉매함량이 풍부한 반응잔사의 분리가 용이하지 않아 매 20 hr마다 잔사를 꺼내어 315 mesh 표준체로 사분하여 미립자는 제거하고 굵은 입자만 재사용하였다. 체를 통과한 미립잔사의 구리함량은 64%였다.

3.5. 총괄반응속도

Ward[7] 등은 식 (2)의 분자내 (K_{MeCl}P_{MeCl})^{1/2} 항을 약간의 오차(13%)를 가지고 제거시킨 후 Plug flow를 가정하고, 전압(total pressure)과 MeCl의 전환율로 표시되는 반응속도상수 및 반응속도식을 식 (5) 및 식 (6)와 같이 각각 구하였다.

$$k_p = \frac{F(I-II+III)}{2 K_{MeCl} M_{Si}} \tag{5}$$

$$r = \frac{F(I-II+III) P_{MeCl}}{2 M_{Si} [1+K_{MCS} P_{MCS}]^2} \tag{6}$$

여기서 I = (1/2P)(1-PK_{MCS})², II = (1/2P)(1-PK_{MCS})² log(1-X), III = 2P K_{MCS}² log(1-X/2), P_{MeCl} = P (1-X)/(1-X/2), P_{MCS} = PX/(2-X), P는 전압(atm), F는 MeCl의 유량(mole/hr), X는 MeCl의 전환율, M_{Si}는 반응기내의 잔류규소량(kg-Si)을 각각 나타낸다.

3.4절의 연속식 합성조건 및 결과(반응전압 1 atm, MeCl유량, 잔류규소의 량, MeCl의 전환율 67% 및 규소소모율 92%까지의 평균반응속도 170 (MCS-g/hr.kg-Si))를 식 (6)에 대입하여 시행오차법으로 K_{MCS}을 구한 결과 그 값은 0.34 atm⁻¹이었다. 이 값은 문헌상[2]에 제시된 값보다 다소 작으며, 이는 당 연구에서 사용한 촉매의 낮은농도(5%)에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 유리반응기만을 사용하였으므로 반응압력을 상압으로 고정시켰으나, K_{MCS} = 0.34 atm⁻¹와 X = 0.67를 사용하여 전압에 대한 총괄반응속도를 도사한 결과 Fig. 5와 같은 변화를 예측할 수 있다. 저압영역(1~4 atm)에서는 전압력의 증가에 따라 반응속도의 증가가 뚜렷하나, 4 atm 이상에서는 압력에 따른 반응속도의 증가율이 둔화되다가 6 atm 이상에서는 반응속도의 증가가 미미함

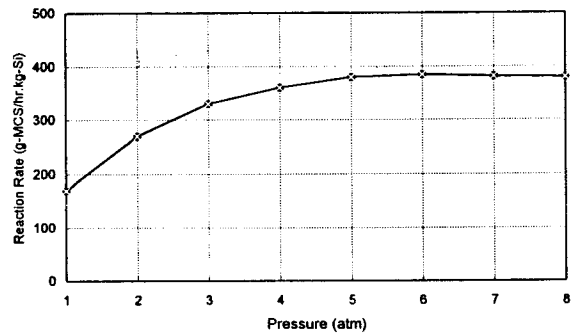


Fig. 5. Effect of total pressure on overall reaction rate.

을 보여준다. 반응압력의 증가는 반응속도의 증가와 함께 미반응 MeCl의 효율적인 회수에는 크게 도움을 주지만 설비투자비의 상승을 초래하므로 문헌에서는 최적압력을 5~7 atm으로 제시하였다 [3]. 따라서 본 연구결과와 문헌치로부터 전압력은 6 atm 정도가 최적인 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) 4원촉매의 중량기준 조성을 Cu/Zn/Sn/Cd(1/0.1/0.001/0.001)으로 하고 규소/촉매(95/5)를 잘 혼합하여 활성화된 η상 접촉물질을 조제한 후, 이 시료 50 g을 제열이 용이한 교반 유동층 반응기에 넣고 상압에서 MeCl과 반응시킬 때, MCS의 최적합성 온도는 300~305°C, MeCl의 유량은 70~80 ccm 정도였다.

2) 300°C, 70 ccm에서 MCS합성 반응속도는 230(g-MCS/hr.kg-Si), DDS의 선택도(T/D)는 0.04로 양호하였으며, 그 때의 활성화 에너지는 16.2 (Kcal/mole)로 비교적 낮았고, 반응속도상수의 온도 의존성은 식 3.53×10⁸ EXP(-8167/T)으로 나타낼 수 있었다.

3) 설정된 최적실험조건에서 202 hr 동안 연속적으로 실험하여, 규소소모율 92% 및 MeCl 전환율 67%에서 평균반응속도 170 (g-MCS/hr.kg-Si), 평균선택도 0.05의 우수한 결과를 획득하였다. 이 결과를 토대로 총괄반응속도 파라미터 K_{MCS}(0.34 atm⁻¹)를 추산하고, 압력 의존성을 구한 결과 6 atm이 최적 전압력임을 예측하였다.

참 고 문 헌

1. R. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Cat.*, **3**, 414(1964).
2. R. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Cat.*, **4**, 43(1965).
3. Silanes and Silicones, SRI Report No. 160, Process Economics Program(1983).
4. R. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Cat.*, **4**, 123(1965).
5. J. Joklik, M. Kraus, and V. Bazant, *Col. Czech Chem. Comm.*, **26**, 427(1961).
6. R. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Cat.*, **4**, 220(1965).
7. W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, and J. W. Llock, *J. Cat.*, **100**, 240(1986).
8. 조철근, 한기도, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 804(1997).
9. D. C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons(1991).
10. W. F. Banholzer, N. Lewis, and W. Ward, *J. Cat.*, **101**, 405(1986).
11. J. P. Kim and D. G. Rethwisch, *J. Cat.*, **134**, 168(1992).