

# 구리 촉매하에서 규소와 메탄올의 반응에 의한 Tetramethyl orthosilicate (TMOS) 합성(제1보) - 접촉물질의 제조방법 및 구성성분이 TMOS 합성에 미치는 영향 -

소순영·한기도·원호연·전용진\*·이범재\*\*·양현수\*\*†

한화종합화학중앙연구소, \*청운대학교 신소재응용화학과, \*\*충남대학교 정밀공업화학과  
(1998년 9월 12일 접수, 1999년 1월 12일 채택)

## Tetramethyl orthosilicate(TMOS) Synthesis by the Copper-Catalyzed Reaction of the Metallic Silicon with Methanol ( I )

- Effect of the Manufacturing Condition and the Composition of Contact Mass on TMOS Synthesis -

Soon-Young Soh, Kee-Doo Han, Ho-Youn Won, Yong-Jin Chun\*, Bum-Jae Lee\*\*, and Hyun-Soo Yang\*\*†

Hanwha Chemical Research and Engineering Center, Taejon 305-345, Korea

\*Department of New Mat. & Appl. Chem., Chungwoon University, Hongsung 350-800, Korea

\*\*Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received September 12, 1998; accepted January 12, 1999)

**요약:** 알콕시실란 중의 하나인 tetramethyl orthosilicate (TMOS)를 금속 규소와 메탄올을 출발물질로 구리계 촉매상에서 기상 반응시키는 직접합성법으로 제조할 때, 규소와 구리촉매 및 금속 염화물 조촉매로 이루어진 접촉물질의 제조 방법 및 온도가 생성물의 수율 및 선택도에 미치는 영향을 검토하였다. 이때 구리 촉매와 함께 Zn, Sn, Cd계 화합물을 조촉매로 사용하여 그 효과를 비교하였다. 구리 공급원으로 제일염화구리를 사용하고 염화아연을 조촉매로 사용한 2원 촉매계가 가장 적합하였으며, 구리/규소 = 7 wt %, 아연/구리 = 7 wt % 조성에서 합침법을 사용하여 규소와 혼합한 후 380 °C에서 활성화시킨 접촉물질을 제조하여 TMOS 합성에 사용하였을 때, 반응온도 220 °C에서 평균선택도 87.2% 규소소모율 69.2%를 나타냈다.

**Abstract:** Tetramethyl orthosilicate (TMOS) was obtained by the direct synthesis of methanol with metallic silicon including copper compound as a catalyst and zinc compound as a promoter. The effects of the preheating temperature and the preparation method of the contact mass on TMOS synthesis were investigated. The composition effects of the contact mass which was composed of metallic silicon with copper catalyst and various metallic halide promoters including Zn, Sn or Cd compound were studied also. The best performance on TMOS synthesis was observed on a mixed bed reactor containing metallic silicon preheated with CuCl as a catalyst and ZnCl<sub>2</sub> as a promoter. When Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 7 wt % was mixed in a slurry phase and activated into contact mass at 380 °C, the average selectivity was 87.2% in the silicon consumption of 69.2% at 220 °C.

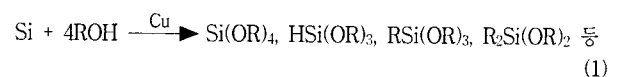
**Key words:** Tetramethyl orthosilicate (TMOS), Metallic Silicon, Methanol, Contact Mass

### 1. 서 론

금속 규소 (metallic silicon)와 염화 메틸 (methyl chloride)의 반응은 siloxane 결합 (Si-O-Si)을 골격으로 하는 실리콘 고분자 물질의 전구체로서 필수적인 메틸염화실란 (methylchlorosilane: MCS) 유도체의 합성을 위한 가장 주요한 반응으로서 1945년 Rochow[1]에 의해 개발된 이래 이와 관련된 유사반응에 관한 많은 연구가 행해지고 있다[2]. 금속 규소와 염화 메틸의 반응에서 구리 화합물 촉매를 주촉매로 사용하고 있는데, 구리 촉매인 CuCl이 규소와 일차적으로 반응하여 '7상' 접촉물질 (contact mass: Cu<sub>3</sub>Si)이라 불리는 활성자리를 형성하고 이 활성자리가 염화 메틸과 반응하여 메틸염화실란이 생성되는 반응모델로 설명되어진다[3].

한편, 알콕시실란은 실리카 섬유, 박막재료 및 각종 세라믹스의

합성원료로 널리 사용 중이며, 특히 사에톡시실란 (tetraethyl orthosilicate; TEOS)과 사메톡시실란 (tetramethyl orthosilicate; TMOS)은 반도체 피막제, 전기로 구조제 등으로 쓰이는 주요한 원료이다. 금속 규소와 알콜의 반응에 의해 제조되는 알콕시실란은 1948년 Rochow[4]에 의해 메틸염화실란의 제조와 동일한 직접 합성 방식으로 시도되었다. 그 반응식은 아래와 같은 식 (1)로 나타내어진다.



그러나 이 합성법은 그 가능성만 타진된 이래 그리 많은 연구가 행해지지 못하고 있는 상태[5,6]인데, 그 이유로는 현재 상업적으로 유통되는 상기의 화합물들이 메틸염화실란의 유도체를 제조하는 과정에서 부생되는 사에톡시실란을 이용하여 제조되고 있어 이에 관한 연구가 주로 행해진 데 기인한다.

† 주 저자 (e-mail: hsyang@hanbat.chungnam.ac.kr)

한편, 최근 환경 보존에 대한 관심이 커지면서 대기오염을 유발하는 염소 화합물에 대한 규제가 크게 강화되고 있는 추세이다. 따라서 공해를 유발하지 않는 금속 규소와 알콜의 반응에 의한 알콕시실란의 제조방법에 대해 관심이 고조되고 있다[7]. 이에 따라 최근에는 실란트, 도료 등의 제조시 필수적인 첨가제로 사용되는 연무질 실리카 (fumed silica)의 중간물질로서 염소를 부생시키지 않는 알콕시실란을 이용한 제조법의 가능성이 부각되고 있으므로[8], 본 연구에서는 알콕시실란 중 보다 제조하기 용이한 TMOS에 관심을 갖고 이의 제법에 관한 연구를 수행하였다.

상기의 MCS의 반응과 마찬가지로 구리 촉매를 이용하여 금속 규소와 메탄올을 직접 반응시킴으로써 메톡시실란을 얻을 수 있다. 이때 사용되는 구리 촉매로서 메틸염화실란의 반응에서와 동일하게 CuCl을 이용하여 메톡시실란을 합성한 것이 보고되었는데 이때의 주생성물은 삼메톡시실란 (trimethoxysilane; TMS)이었다[6].

Okamoto등[9]은 금속 규소와 CuCl로 이루어진 접촉물질을 사용하여 TMS를 합성할 때, 접촉물질을 낮은 온도 (< 553 K)에서 제조할 때가 높은 온도 (> 603 K)에서 제조할 경우에 비해 생성물 중 TMS의 함유량이 크게 증가하였는데 (> 98%), 이것은 앞서 언급한 접촉물질의 생성과 연계된다고 보고하였다. 즉 높은 온도에서는 접촉물질의 생성이 활발하여 금속 구리가 생성되는데 반해 낮은 온도에서는 금속 구리의 생성이 거의 이루어지지 않아 낮은 온도에서 TMS의 선택도가 크게 증가한 것으로 설명하였다.

한편, MCS합성의 경우 구리 촉매와 함께 미량의 금속물질, 즉 규소중에 함유되어 있는 각종 불순물들인 아연 (Zn), 주석 (Sn), 알루미늄 (Al), 카드뮴 (Cd)등과 이들의 염화물 혹은 혼합물을 조촉매로 함께 사용할 때 반응속도 또는 생성물의 선택도에 영향이 있음이 보고되었다[10-14].

본 연구에서는 접촉물질의 제조시 적절한 조촉매를 사용하고 반응 조건을 조절함으로써 TMS가 아닌 TMOS를 주 생성물로 얻을 수 있는 가능성을 검토하고자 하였다. 먼저 규소와 금속 염화물로 접촉물질을 제조할 때 Okamoto 등[9]이 사용한 것과 다른 방법으로 용매를 사용하는 함침법을 적용한 방식[15]을 응용하여 접촉물질을 제조하고, 제조된 접촉물질을 이용하여 메탄올과 반응시켜 접촉물질의 제조 방법이 생성물의 선택도와 수율에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매로서 사용된 구리화합물의 종류에 따른 영향을 검토하고, 조촉매로 Zn, Sn, Cd계 화합물을 사용하였을 때 TMOS 합성에 미치는 영향을 조사하여 TMOS 합성에 적합한 촉매계를 선정하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료

TMOS 합성 원료로 사용된 규소는 Soekawa계 규소 (순도 98% 이상, 입도 80~250 mesh)를 자식으로 철분을 제거한 후 규소 표면에 산화물층이 생기지 않도록 질소분위기하의 용기에서 보관하여 사용하였다. 원료 규소중의 불순물의 함유량을 ICP-MS (VG, PQ II)로서 정량분석한 결과, 불순물은 Fe: 1%, Al: 0.23%, Ti: 0.04%, Ca: 0.15%, Mn: 0.03% 등으로 총량 2% 이하였으며, 규소의 순도는 98%이상이었다. 메탄올은 Mallinckrodt계 (순도 99.8% 이상)를 기화시켜 사용하였으며, 접촉물질의 제조와 활성화를 위해 액체질소 (순도 99.99%)를 기화시켜 운반가스로 사용하였다. 촉매와 조촉매로서 사용된 금속염화물 또는 금속, CuCl (99+%), ZnCl<sub>2</sub> (98%, -100 mesh), Sn (99.8%, -325 mesh), CdCl<sub>2</sub> (99.5%, -325 mesh)은 각각 Aldrich계 시약을 사용하였으며, 특히 금속염화물은 조해성이 있어 혼합시와 취급시 흡습하지 않도록 100 °C로 가운한 후 사용하였다.

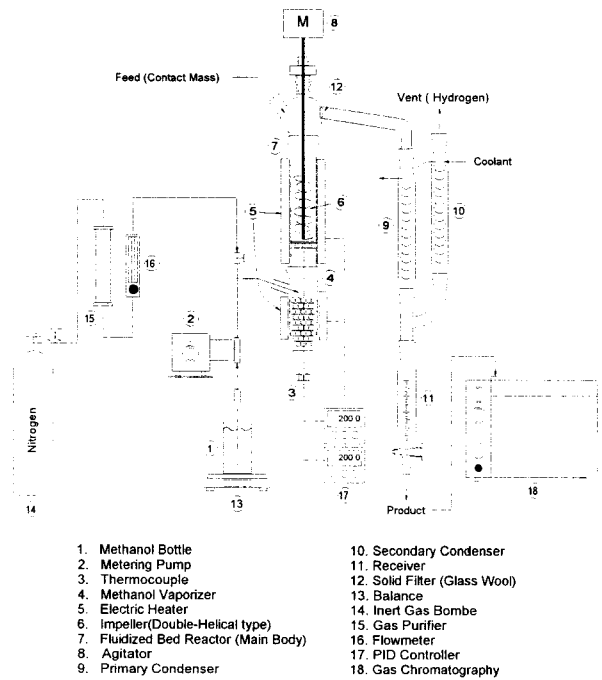


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 2.2. TMOS 합성 장치

본 실험에서 사용된 TMOS 합성장치는 Figure 1과 같다. 반응조는 Pyrex로 제작하였으며, 내경은 34 mm이며 분배기에서 반응기 상부까지의 길이는 35 cm이었다. 반응기 하부에는 Y형태의 Pyrex로 된 메탄올 증발기를 설치하고 그 안에 직경 2 mm 정도의 유리구슬을 가득 채워 메탄올이 쉽게 증발될 수 있도록 하였으며, 증발기 하부에서 열전대를 삽입하여 분배기 아래 중앙부의 온도를 측정할 수 있도록 하였다.

분배기는 이중으로 설치하였는데 먼저 두께 2 mm의 유리판에 2 mm의 구멍을 뚫어 반응기의 하부에 설치하였으며, 유리 분배기 위에 직경 1 mm의 구멍이 40개 뚫리고 중앙에 뾰족한 원뿔이 달린 SUS재질의 분배기를 설치하여 교반봉 지지대를 견고하게 하는 한편 양 분배기 사이에 2 mm 두께의 유리솜을 설치하여 시료가 하부로 빠지지 않도록 하였다.

교반봉은 50 cm 길이의 1/4" 스텐레스 스틸 강관의 한쪽 끝을 용접하여 막고 그 위에는 직경 5 mm의 턱을 달고 3 mm의 스텐레스 스틸 판을 외경 18 mm 정도로 5회전 감아 올려서 높이가 55 cm되게 용접하고 그 위에 엇갈리게 4 mm 스텐레스 스틸 판을 외경 30 mm 정도로 5회전 감아올려서 높이가 15 cm가 되게 용접하였다.

반응기의 가열은 외부가열기 (350 W)를 사용하였으며 디지털 온도 조절기 (전류 출력 DC 4~20 mA)에 자동출력 조절기 TPR을 연결하여 가열기의 전력을 조절하여 반응기의 온도를 제어하도록 하였다.

반응기의 뚜껑에는 시료주입구, 교반기 연결구, 제품 유출구를 각각 부착하였으며, 반응기의 뚜껑은 160 °C 정도로 유지되어 생성물질이 응축되지 않도록 가열하였다. TMOS 회수부에서는 영하 2 °C의 냉매를 순환시키는 Liebhig 응축기 (길이 40 cm) 1개와 Graham 응축기 (길이 30 cm) 2개로서 생성물을 응축시킨 후 눈금이 새겨진 메스실린더형 2구 회수기 (30 mL)에 받아 매 시간마다 유출량을 측정할 수 있게 하였다.

한편, 메탄올을 일정하게 공급하기 위해서 정량 펌프 (모델명:

FMI QGM-6, 용량 0~0.48 mL/min)를 이용하였으며 이를 외경 1.7 mm의 테프론 관으로 연결하여 한쪽은 분배기 입구에 다른 한쪽은 평량 저울위에 놓인 메탄올병에 연결하여 반응시간에 따른 주입량을 정량적으로 측정할 수 있게 하였다.

### 2.3. 합성 실험

Cho 등[15]에 의해 발표된 구리계 촉매 제조방법에 의거하여 제조된 구리계 반응 촉매를 실험 조건에 따라 평량하여 교반층 반응기에 넣어 주었다. 반응기를 교반시키지 않은 채로 질소를 서서히 흘러주면서 반응조 내부온도를 서서히 반응온도까지 상승시켰다. 이때 메탄올 예열기와 반응기 상부에 설치한 전열기도 가동시켜 150~160 °C가 유지되도록 하였다. 반응 온도에 도달하면 질소 주입을 중지하고 60 rpm으로 교반하면서 메탄올 정량 펌프를 작동시켰다.

생성된 TMOS는 응축기에서 액화시켜 눈금이 새겨진 메스실린더형 2구 회수기에 받아 반응 초기에는 매 10분, 20분, 30분 경과 시, 반응 후기에는 매시간 간격으로 생성된 양을 측정하고 조성을 확인하였다. TMOS의 선택도는 TMS의 무게분율에 대한 TMOS 무게분율의 비 (TMOS/TMS)로서 표시하거나 생성된 메톡시실란 화합물중의 TMOS 백분율 (%)로 표시하였다. 규소 소모율 (Si consumption)은 생성물과 잔사를 각각 분석하여 결정하였다.

### 2.4. 분석

접촉물질의 생성은 XRD (MAC Science, MXP-18)를 사용하여 확인하였고, 합성된 메톡시실란중의 미반응 메탄올, TMS, MTMS (methyltrimethoxysilane), TMOS등은 기체크로마토그래피/질량분석기 (Hewlette-Packard 5890 II GC/5972A MSD)를 이용하여 정성 분석하였으며, 이때 HP-1 capillary column (25 m×0.2 mm)을 장착하여 표준 물질과의 비교 분석 등을 통해 확인하였다. 합성된 메톡시실란의 정량분석은 GC(영린기기, M600D)에 80/100 Chromosorb PAW 상에서 FS-1265: OV-101 (70%:30%)로 구성된 물질이 20% 담지된 충전물 column과 열 전도도 검출기 (TCD)를 이용하여 분석하였다. 이때 분리된 물질의 크로마토그램상의 체류시간은 메탄올, TMS, MTMS, TMOS, 고비점분 (주로 disilane류)의 순서였다.

## 3. 결과 및 고찰

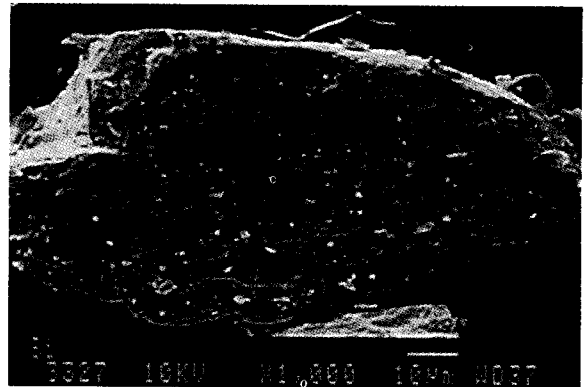
원통형 교반 유동층 반응기에서 상압, 교반속도 60 rpm, 일정한 규소 입도와 전처리 조건하에서 생성되는 메톡시실란의 수율 및 선택도에 대한 반응온도, 구리 촉매의 종류 및 함유량, 조촉매의 영향 등을 조사하였다.

### 3.1. 접촉물질의 영향

#### 3.1.1. 접촉물질의 생성 및 상태 확인

접촉물질을 제조할 때 구리계 화합물 촉매와 조촉매들을 곱게 분쇄한 후 체로 거른 규소 입자 (100~200 mesh; 150~75 μm)와 혼합하고 핵산으로 함침시켰다. 이를 통하여 촉매입자의 분산이 우수해져 규소 표면에 균일하게 접촉물질이 도포됨으로서 그렇지 않은 경우에 비해 상대적으로 적은 촉매량으로 반응을 수행할 수 있을 뿐 아니라 TMOS에 대한 선택도도 양호해짐을 확인하였다.

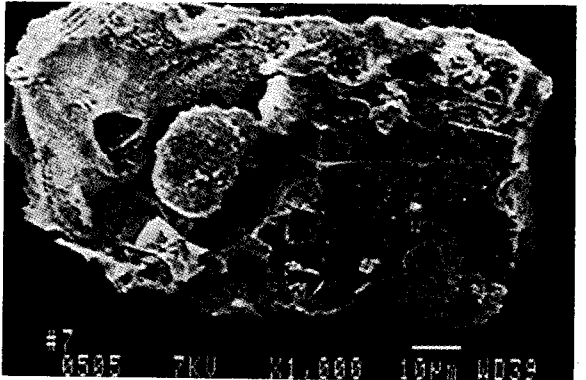
상기의 혼합물을 교반층 반응기에 넣고 질소를 흘려 보내면서 승온시키면 규소입자와 주위에 도포된 미세한 혼합촉매 입자가 반응하여 280 °C 내외의 온도에서 사염화실란을 방출하면서 'η상' 접촉물질이 규소 입자표면에 생성되거나 자유구리가 도포된다. 이 상태의 촉매를 바로 사용하지 않고 380 °C의 고온에서 활성화시킨



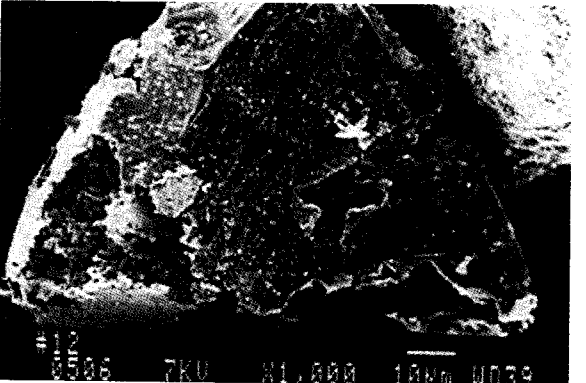
(a) Metallic silicon particle



(b) Contact mass before reaction  
(composition: Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 15 wt %)



(c) After 40% reaction



(d) Residue after reaction

Figure 2. Scanning electron micrographs of the contact mass on silicon surface during TMOS synthesis.

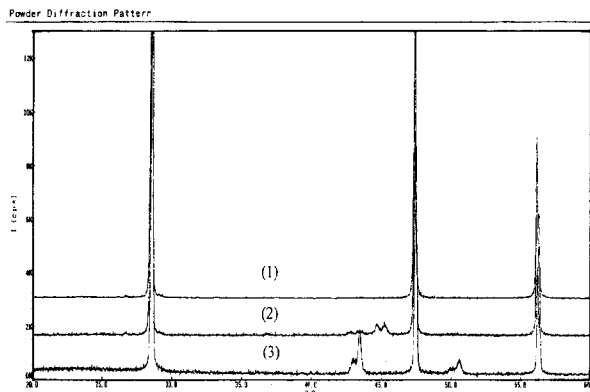


Figure 3. XRD patterns of the silicon(1), contact mass of CuCl/ZnCl<sub>2</sub>(2) and residue after reaction(3).

후 메탄올과 반응시켰는데, 이는 접촉물질을 고온에서 활성화시킴으로서 규소 표면에 남아 있는 자유구리가 규소와 반응하여 활성 촉매인 'η상' 접촉물질로 전환되는 것으로 판단된다.

TMOS 합성 과정에서 생성된 'η상' 접촉물질이 생성되어 반응 후 소모되는 과정을 주사현미경 (SEM)을 이용하여 관찰한 사진을 Figure 2에 도시하였다. Figure 2(b)에서 'η상' 접촉물질이 규소 입자 표면에 형성되어 있음을 보여주고 있으며, Figure 2(c)에서는 'η상' 접촉물질이 메탄올과 반응하여 TMOS를 생성시키면서 규소가 소모된 모습을 보여준다. Figure 2(d)는 TMOS 생성 반응이 종결된 후 활성을 잃은 접촉물질의 입자 상태를 나타내고 있다.

한편, 접촉물질의 생성을 확인하기 위해 XRD로 분석한 결과를 Figure 3에 도시하였다. 패턴 1은 원료 규소의 피크 ( $2\theta = 28, 47, 56$ )만을 보여주고 있으나, 접촉물질을 분석한 패턴 2는 규소 피크 외에 'η상' 접촉물질로 추정되는 피크 ( $2\theta = 45$ )가 규소 피크 왼편에 생성되었음을 보여 주고 있으며, 패턴 3은 'η상' 접촉물질로 추정되는 피크가 반응에 의하여 소모된 대신 자유 구리의 피크 ( $2\theta = 43, 51$ )가 크게 나타나 구리가 주로 남은 반응 후 잔사물임을 보여주고 있다.

### 3.1.2. 접촉물질의 제조방법에 따른 영향

TMOS 합성을 위한 실질적인 촉매는 개별 구리가 아닌 구리와 규소의 합금이고, 그 중에서도 Cu<sub>3</sub>Si의 조성을 갖는 'η상' 합금[8]이 접촉물질이라고 널리 알려져 있다. CuCl과 규소를 혼합하여 가열하면 사염화실란이 배출되고 Cu-Si 합금이 제조될 수 있는데, 이때 구리와 규소의 혼합비와 처리 온도에 따라 여러 가지 조성의 합금이 생성되며 'η상' 합금은 280~580 °C 영역에서 얻어진다[8].

Okamoto 등[9]은 CuCl과 규소 혼합물의 전처리 온도가 TMS에 대한 선택성에 결정적인 영향을 주는 것으로 보고하였다. 즉, 280 °C 이하로 전처리할 경우 'η상' 합금이 생성되지 않아 TMS가 98% 이상으로 생성되며, 전처리 온도가 350 °C 이상일 경우 TMS에 대한 선택도는 약 65%로 급격하게 저하된다고 보고되었다.

이에 따라 본 연구에서 TMOS 합성의 경우 접촉물질 제조 온도의 영향을 살펴본 결과 Table 1에 나타낸 바와 같이, 380 °C를 기점으로 하여 접촉물질의 제조 온도가 380 °C보다 낮을 경우 생성된 접촉물질의 반응성이 크게 저하되며, 제조 온도가 380 °C보다 높을 경우 고비율의 생성은 다소 억제되는 반면 TMOS에 대한 선택성이 나빠졌을 뿐만 아니라 규소 소모율도 감소하는 현상이 발생하므로 380 °C가 적절한 접촉물질 제조 온도임을 알 수 있었다. 이것은 Okamoto 등의 보고[9]와 상당히 다른 결과로서, 그 원인이 접촉물질의 제조 방식 및 조촉매인 Zn의 영향으로 추정되어 이리

Table 1. Effect of Temperature on the Formation of Contact Mass for TMOS Synthesis

Exp. No.	Contact Mass Formation Temp. (°C)	Selectivity <sup>1)</sup> (TMOS/TMS)	High Boilers <sup>2)</sup> (%)	Si Consumption (%)	Induction Time (min)
1	230	very low catalytic activity			
2	280	>1000	17.8	15.5	0
3	380	19.2	6.5	68.8	30
4	430	5.9	1.0	61.3	0

1) Selectivity based on methoxysilane formed excluding high boilers. Composition of contact mass: Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 7 wt %.

2) High boilers are mainly composed of disilane compounds.

Table 2. Effect of Mixing Methods and Solvent for Contact Mass on TMOS Synthesis

Exp. No.	Mixing Methods	Selectivity <sup>1)</sup> (TMOS/TMS)	High Boilers (%)	Si Consumption (%)	Induction Time (min)
5	Dry mixing	6.7	9	47.1	30
3	Wet mixing (n-Hexane)	19.2	6.5	68.8	30
6	Wet mixing (Methanol)	15.6	5.2	61.0	190

1) Selectivity based on methoxysilane formed excluding high boilers. Composition of contact mass: Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 7 wt %.

한 현상에 대한 규명을 위하여 다음 실험을 수행하였다.

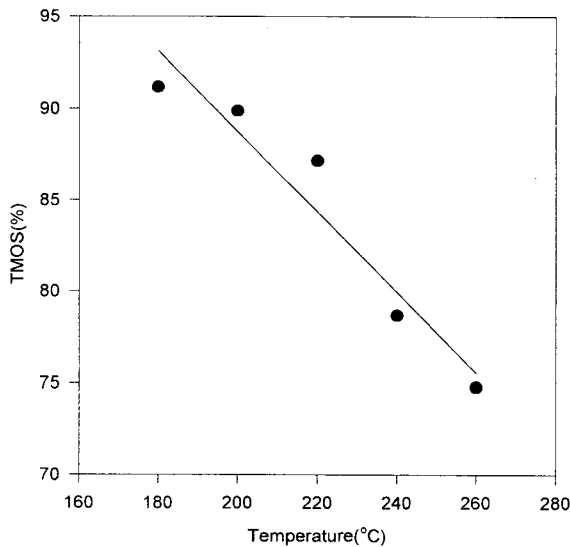
먼저, 접촉물질 제조 방법에 따른 영향을 검토하기 위하여 CuCl과 ZnCl<sub>2</sub>를 잘게 부수어 규소 입자 (100~200 mesh; 150~75 μm)와 혼합하여 용매로 함침시켜 처리하는 함침법과 Okamoto 등이 사용한 방식 즉 규소와 구리 촉매를 작은 병에 넣고 격렬히 뒤섞어 주는 건식법에 의한 접촉물질 제조방식을 비교 검토하였다. 그 결과 Table 2에서 알 수 있듯이 혼합 용매를 사용하지 않고 건식으로 혼합하면 규소 소모율이 매우 나빠지고, 선택성과 고비율 생성비가 불량한 결과를 보여주었다. 또한 헥산 대신 반응물의 일부인 메탄올을 혼합용매로 사용한 경우에는 대체로 유사한 결과를 얻을 수 있었으나, 규소 소모율이 약간 떨어지고 유도시간이 6시간 이상되는 단점이 있었다. 상기의 결과는 함침법이 단순 혼합법보다 양호한 방법임을 보여주는 것으로서, 접촉물질 제조시 촉매 입자가 규소 표면에 균일하게 분포되어 보다 활성화된 접촉물질이 제조된 것에 기인한다고 생각된다. 이와 같이 동일한 조성과 온도로 제조한 접촉물질이라도 제조방법에 따라 생성물의 조성이 크게 달라짐을 보여주고 있으므로, 접촉물질의 조성이 다를 경우 그 영향은 더욱 크게 나타날 것으로 판단된다.

한편, 접촉물질의 제조에서 조촉매를 사용하는 것이 Okamoto 등[9]의 합성 조건과 가장 큰 차이점이다. Zn의 경우 TMOS의 선택성을 향상시키고 고비율의 생성을 억제하는 효과가 있음을 보여주었으며, 이의 영향에 관한 보다 상세한 검토는 3.4항에서 행해졌다. 따라서, 본 연구 결과와 Okamoto 등[9]의 합성 결과가 다른 이유는 접촉물질 제조 방법 및 조성이 다를 뿐 아니라 TMOS 합성 반응기의 형태도 Okamoto 등이 사용한 단순 유동층 반응기가 아

**Table 3.** Effect of Reaction Temperature on TMOS Synthesis

Exp. No.	Reaction Temp. (°C)	TMOS <sup>1)</sup> (%)	High Boilers (%)	Si Consumption (%)	Induction Time (min)
7	260	74.8	29.9	33.1	0
8	220	87.2	3.8	69.2	30
9	180	91.2	15.3	48.8	0

1) TMOS(%) means the ratio of TMOS/methoxysilane formed excluding high boilers. Composition of contact mass: Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 7 wt %. Contact Mass amounts used = 10 g.



**Figure 4.** Effect of reaction temperature on the TMOS formation (Composition of contact mass: Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 7 wt %).

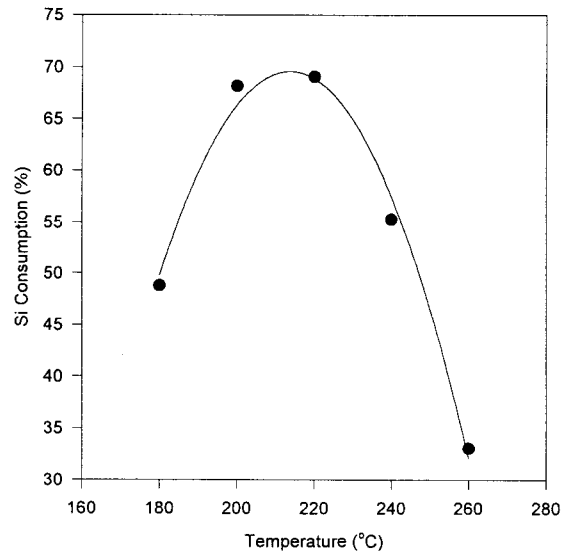
년 교반 유동층 반응기를 사용한 데에 따른 영향 등 여러 요인이 복합적으로 작용한 데 기인되는 것으로 판단되었다.

**3.2. 반응 온도의 설정**

주촉매인 구리의 함유량을 규소의 7 wt %를 사용한 접촉물질을 사용하고 메탄올 주입 유량을 일정하게 유지시킨 상태에서 반응 온도만을 달리하여 선택성, 규소 소모율 및 고비물 생성비의 변화를 살펴보았다. 촉매의 영향을 고찰하기 위한 최적 반응온도의 설정을 위해 180~260 °C 영역에서 반응온도에 대한 영향을 고찰하였다.

Table 3에서 보듯이 반응온도가 260 °C로 높으면 유도시간 없이 TMOS가 바로 생성되었으나, 반응 후기로 갈수록 고비물의 생성이 급격히 증가하였다. 또한 선택성 측면에서도 반응온도 260 °C에서는 TMOS 생성율이 74.8%로 나타나 부생성물인 TMS의 생성비가 크게 증가했음을 보여주었다. 반응온도 180 °C의 경우 선택성은 220 °C보다 약간 양호하였으나 규소 소모율이 떨어졌을 뿐 아니라 고비물의 생성도 많은 것으로 나타났다.

한편, 반응 온도에 따른 TMOS 선택성을 도식한 Figure 4를 보면 반응온도는 높은 경우보다 낮은 경우가 선택성이 보다 양호한 경향을 뚜렷이 보여주고 있다. 그러나 반응 온도에 따른 규소 소모율의 변화를 나타낸 Figure 5에서 보는 것처럼 규소 소모율은 210~220 °C부근에서 가장 높게 나타났으므로 반응 온도 200~240 °C



**Figure 5.** Effect of reaction temperature on silicon consumption (Composition of contact mass: Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 7 wt %).

영역에서 구리 촉매와 조촉매의 종류 및 함유량이 TMOS 생성에 미치는 영향을 검토하게 되었다.

**3.3. 구리계 촉매 종류의 영향**

일반적으로 접촉물질을 만들기 위한 구리 공급원으로 구리 금속을 사용할 수도 있으나, 규소와의 반응성이 극히 나빠서 유도시간(induction time)이 길어지고 선택성이 저하되는 단점이 있으므로 금속 할로겐화물 또는 유기금속계의 구리 공급원을 사용하는 것이 유리하다[14].

구리 공급원으로서 CuCl, Cu<sub>2</sub>O, Cu(OAc)<sub>2</sub> 및 Cu(OMe)<sub>2</sub>를 사용하여 구리 화합물 촉매의 종류가 TMOS 생성에 미치는 영향을 비교하였다. 먼저 구리 공급원을 다르게 하여 생성시킨 접촉물질을 XRD로 분석하여 반응성을 추정하였다. 그 결과, Cu(OAc)<sub>2</sub>의 경우 Figure 6의 패턴 1에서 보는 바와 같이 'η상' 접촉물질로 추정되는 피크 (2θ = 45)가 자유구리의 피크 (2θ = 43.51)와 동시에 나타남을 알 수 있다. Cu(OAc)<sub>2</sub>를 구리 공급원으로 한 경우와 CuCl을 구리 공급원으로 접촉물질을 제조한 후 XRD로 분석한 Figure 3의 패턴 2와 비교할 때, Cu(OAc)<sub>2</sub>의 경우 접촉물질 생성시 일정량의 자유구리도 동시에 생성됨으로 인하여 접촉물질의 활성이 상대적으로 낮을 것임을 보여준다. 또한 Figure 6의 패턴 2에 나타난 것처럼 Cu(OMe)<sub>2</sub>의 경우에는 'η상' 접촉물질로 추정되는 피크가 거의 나타나지 않음으로서 반응성이 아주 낮을 것임을 추정케 한다.

이는 실제 실험 결과에서도 Table 4에 나타난 바와 같이 Cu(OAc)<sub>2</sub>의 경우에는 유도시간이 없는 반면, TMOS/TMS의 비가 1.6으로 상당히 저조한 결과를 보였다. Cu(OMe)<sub>2</sub>의 경우 선택성도 저조했을 뿐 아니라 특히 많은 종류의 저비물이 다량 부생되는 단점이 있었다. Cu<sub>2</sub>O는 유도시간이 비교적 짧고 앞의 두 촉매보다 선택성도 상대적으로 양호한 편이었으나 그다지 만족할 만한 결과는 얻지 못하였다. Cu(OMe)<sub>2</sub>의 경우 녹는점이 206 °C로 낮아 접촉물질 제조시 구리화합물의 분해가 촉진되어 규소와 결합하지 못한 자유구리가 많이 형성됨으로서 반응성을 떨어뜨리고 부산물을 생성시키는 탓으로 생각된다. Cu<sub>2</sub>O와 Cu(OAc)<sub>2</sub>의 경우는 접촉물질을 생성하기 위한 규소와의 반응성이 CuCl에 비해 크게 떨어져 활성화 된 접촉물질 생성이 원활하지 못한 탓으로 생각된다. 한편 CuCl로 이루어진 접촉물질을 사용할 때는, 유도시간이 약간 소

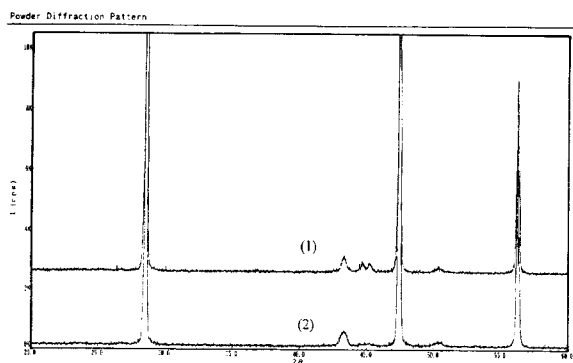


Figure 6. XRD patterns of the contact mass of  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{ZnCl}_2$  (1) and the contact mass of  $\text{Cu}(\text{OMe})_2/\text{ZnCl}_2$  (2).

Table 4. Effect of Copper Source on TMOS Synthesis

Exp. No.	Copper source	Selectivity <sup>1)</sup> (TMOS/TMS)	High Boilers (%)	Si Consumption (%)	Induction Time (min)
3	$\text{CuCl}$	19.2	6.5	68.8	30
10	$\text{Cu}_2\text{O}$	3.2	12.1	61.4	30
11	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1.6	8.0	67.6	0
12	$\text{Cu}(\text{OMe})_2$	2.2	20.5	37.6	100

1) Selectivity based on methoxysilane formed excluding high boilers. Reaction temperature = 200 °C, Composition of contact mass:  $\text{Cu}/\text{Si} = 7 \text{ wt } \%$ ,  $\text{Zn}/\text{Cu} = 7 \text{ wt } \%$ .

되는 단점이 있으나, 규소 소모율이 상대적으로 우수하고 부생성물인 고비점물도 적게 발생할 뿐 아니라 선택성이 크게 뛰어난 특성을 보여주어 TMOS 합성 촉매로 적합하다고 판단되었다.

### 3.4. 조촉매의 영향

아직까지 규소와 알코올의 기상반응에서 구리 촉매의 다른 조촉매를 사용하여 생성물에 미치는 영향을 조사한 결과가 발표된 적이 없으므로 MCS 합성 연구[10-15]에서 선택성과 수율을 증가시키기 위해 사용되었던 조촉매들을 적용하여 TMOS 합성에 미치는 결과를 고찰하였다. 아연, 주석, 카드뮴을 조촉매로 선정하였으며, 각각의 공급원은  $\text{ZnCl}_2$ , 미립주석,  $\text{CdCl}_2$ 를 사용하였다.

Table 5에서 조촉매를 배제하고 구리만을 촉매로 사용한 경우와 비교했을 때, 조촉매로  $\text{ZnCl}_2$ 를 사용한 경우 선택성이 향상되고 고비점물 생성이 억제되는 효과를 뚜렷이 보여주었다. 이 결과는 MCS 합성시 조촉매로 Zn계 화합물을 사용할 경우 Zn가 접촉물질의 계면으로 규소의 확산 속도를 증가시켜 생성물의 선택도에 영향을 준다는 Falconer 등의 보고[10]와 일치한 것이다. 본 연구의 TMOS 합성에서도 접촉물질상의 규소가 반응에 의해 소모됨에 따라 Zn가 규소의 확산 속도를 증가시키고 합금의 용점감하 및 표면장력을 저하시킴으로서 접촉물질의 분산이 증대되어 활성자리가 증가하도록 하는 데 기여한 것으로 판단된다. 한편, Sn과  $\text{CdCl}_2$ 는 각각 단독으로 사용했을 경우 고비점물 생성이 다소 억제되는 효과가 있었으나, 선택성이 크게 떨어지는 역작용을 나타냈다. 또한  $\text{ZnCl}_2$ 와  $\text{CdCl}_2$ 를 함께 사용했을 때는 고비점물들은 크게 감소하였으나,  $\text{ZnCl}_2$ 만을 사용한 경우보다 선택성이 떨어질 뿐 아니라 특히 생성되는 TMOS의 순도가 크게 저하되는 문제점이 있었다.

Table 5. Effect of Promoter on TMOS Synthesis

Exp. No.	Promoter		Selectivity <sup>1)</sup> (TMOS/TMS)	High Boilers (%)	Si Consumption (%)
	Type	Content (wt %)			
13	None	-	10.0	28.8	41.1
14	Zn	15	111.1	3.1	41.8
15	Cd	0.13	7.1	20.9	42.7
16	Zn/Cd	15/0.06	8.3	0	47.8
17	Sn	0.5	2.4	20.0	32.2
18	Zn/Sn	15/0.13	3.7	15.1	36.0

1) Selectivity based on methoxysilane formed excluding high boilers. Reaction temperature = 240 °C, Composition:  $\text{Cu}/\text{Si} = 7 \text{ wt } \%$ .

앞서 보고된 MCS 합성에서 조촉매로서 Sn은 단독으로 사용시 촉매작용이 없거나 역촉매작용을 일으키나 Zn/Sn 혼합 조촉매계의 경우에는 반응속도와 선택도를 향상시키는 촉매작용이 있음이 알려져 있다[13]. 그러나 TMOS 합성시에는 Sn을 조촉매로 단독으로 사용시 역촉매작용을 일으키고 Zn/Sn 혼합 조촉매계에서도 선택도 측면에서 여전히 역촉매작용이 나타남을 보였다. 이것은 MCS 합성의 경우 Sn이 활성자리들의 재형성을 촉진[11]하는 것과는 달리 TMOS 합성에서는 불순물로 작용하여 TMS가 TMOS로 전환되는 것을 방해하는 역할을 하기 때문으로 추정된다. 따라서 상기한 조촉매들의 적용 실험 결과를 비교하여 볼 때, 선택성 향상과 생성되는 TMOS의 고순도 유지에 탁월한 효과를 보여주는  $\text{ZnCl}_2$ 가 TMOS 생성 반응의 조촉매로 적합한 것으로 판단되었다.

## 4. 결 론

1) 금속 규소와 구리/아연의 혼합 촉매를 반응시켜 얻어지는 접촉물질을 교반 유동층 반응기에서 기화된 메탄올과 직접 반응시킬 때 tetramethyl orthosilicate (TMOS)가 주생성물로 얻어졌다.

2) 접촉물질의 제조 방법 및 제조 온도가 생성된 메톡시실란 중의 TMOS 선택성에 영향을 주는 것을 확인되었으며, 핵산을 사용한 함침법으로 380 °C에서 제조한 접촉물질 사용시 TMOS 선택성이 가장 양호한 결과를 얻었다.

3) 70~150  $\mu\text{m}$ 의 입도 분포를 갖는 금속 규소에 촉매인 구리의 공급원으로서  $\text{CuCl}$ 과 조촉매인 아연의 공급원으로 소량의  $\text{ZnCl}_2$ 를 첨가한 2원 촉매계가 적합하였다. 이러한 이원 촉매계는 구리/규소 = 7 wt %, 아연/구리 = 7 wt %의 조성을 가지며, 함침법을 사용하여 규소와 혼합한 후 380 °C에서 활성화시킨 접촉물질을 사용하여 반응온도 220 °C에서 TMOS를 합성하였을 때 평균선택도 87.2%, 규소소모율 69.2%를 나타냈다.

## 참 고 문 헌

1. E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 963(1945).
2. (a) J. S. Han, S. H. Yeon, B. R. Yoo, and I. N. Jung, *Organometallics*, **16**, 93(1997); (b) L. D. Gasper-Galvin, D. M. Sevenich, H. B. Friedrich and D. G. Retwish, *J. Catal.*, **128**, 468(1991).
3. J. H. Voorhoeve and J. C. Vlugter, *J. Catal.*, **4**, 123(1965).
4. E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2170(1948).

5. W. E. Newton and E. G. Rochow, *Inorg. Chem.*, **9**, 1071 (1970).
6. (a) E. Suzuki and Y. Ono, *J. Catal.*, **125**, 390(1990); (b) *ibid.*, *Chem. Lett.*, **47**(1990).
7. Japan Tokyo Kokai Koho, 62-286992(1987); 63-27493(1988); 63-156793(1988); *Eur. Patent Appl.*, 280,517(1988).
8. (a) J. Smolik and P. Moravec, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 387 (1995); (b) H. D. Jang and H. S. Yoon, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 901(1997).
9. M. Okamoto, M. Osaka, K. Yamamoto, E. Suzuki and Y. Ono, *J. Catal.*, **143**, 64(1993).
10. T. C. Frank, K.B. Kester and J.L. Falconer, *J. Catal.*, **91**, 44(1985).
11. L. D. Gasper-Galvin, D. M. Sevenich, H. B. Friedrich and D. G. Rethwish., *J. Catal.*, **128**, 468(1991).
12. S. J. Potochnik and J. L. Falconer, *J. Catal.*, **147**, 101(1994).
13. W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll and J. W. Flock, *J. Catal.*, **100**, 240(1986).
14. J. Joklik, M. Kraus and V. Bazant, *Col. Czech Chem. Comm.*, **26**, 427(1961).
15. C. K. Cho and K. D. Han, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 804(1997).