

# 구리 촉매하에서 규소와 메탄올의 반응에 의한 Tetramethyl orthosilicate(TMOS) 합성(제2보) - 구리촉매하에서 규소와 메탄올과의 반응의 반응속도론 -

소순영·원호연·전용진\*·이범재\*\*·양현수\*\*†

한화종합화학중앙연구소, \*청운대학교 신소재응용화학과, \*\*충남대학교 정밀공업화학과  
(1998년 9월 12일 접수, 1999년 1월 4일 채택)

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

Soon-Young Soh, 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 4, 1999)

요약: 금속 규소와 구리 촉매가 함유된 접촉물질과 메탄올의 반응에 의한 메톡시실란의 합성에서의 TMOS 반응 생성속도를 산출하였다. 활성 자리 수의 변화에 따른 영향을 제거하기 위해서 유속 전이 기술을 사용하여 주입되는 메탄올의 유속을 반응도중 급격히 변화시켰다. 실험 결과 TMOS 생성속도에 영향을 미치는 인자는 반응에 참여하는 메탄올 농도가 아닌 접촉물질의 사용량임을 확인하였으며, 이를 바탕으로 TMOS 생성 메커니즘에서 접촉물질의 표면에서 중간생성물이 형성되는 반응 단계가 반응 속도단계라고 추정되었다. 최적 공정조건에서 규소 1 g당 최대 TMOS 생성속도는 210 °C에서 0.030 (g/min)이었으며, 이때의 활성화 에너지는 값은 8.5 kcal/mol, 반응 생성속도 상수의 온도 의존성은 식  $k = 4.09 \times 10^4 \exp(-4.73 \times 10^3/T)$ 로 나타났다.

**Abstract:** The copper-catalyzed reaction of silicon with methanol was carried out in a mixed bed reactor to obtain tetramethyl orthosilicate (TMOS). In order to determine the kinetics of the reaction per active site on the silicon surface, a flow rate transition technique was employed. A kinetic study showed the reaction was in linear relationship with the amount of contact mass and independent on the concentration of methanol. This result indicated that the rate-determining step was not the chemical process involving methanol, but the formation of silicon intermediate on the contact mass. On the basis of optimum experimental conditions, the maximum TMOS formation rate per g-silicon is 0.030 (g/min) at 210 °C, in which activation energy was 8.5 kcal/mol and reaction rate equation was  $k = 4.09 \times 10^4 \exp(-4.73 \times 10^3/T)$ .

**Key words:** Tetramethyl orthosilicate (TMOS), Kinetics, Direct Synthesis

### 1. 서 론

알콕시실란 중에서 특히 사메톡시실란 (tetraethyl orthosilicate; TEOS)과 사메톡시실란 (tetramethyl orthosilicate; TMOS)은 반도체 피막제, 전기로 구조제 등으로 쓰이는 주요한 원료이다[1]. 본 연구팀에서는 이러한 알콕시실란 중에서 보다 제조하기 용이한 TMOS에 관심을 갖고 이의 제법에 관한 연구를 수행하여 구리계 촉매와 아연계 조촉매로 이루어진 접촉물질을 사용하여 금속 규소와 메탄올의 반응에 의하여 TMOS를 제조하는 직접 합성법에 관하여 보고[2]한 바 있으며, 본고에서는 이때의 확립된 공정조건에 의한 TMOS 생성 반응 속도 및 메커니즘에 관한 해석을 시도하였다.

TMOS의 유도체인 삼메톡시실란 (trimethoxysilane; TMS)의 직

접합성법에 의한 제조공정에 대한 고찰은 Ono팀[3,4]에 의해 행해졌으나, 구리촉매하에서 금속 규소와 메탄올의 반응에 의한 TMOS 합성에서의 반응속도론에 관한 해석은 보고된 바 없다. 규소 소모율은 반응이 일어나는 자리 수와 반응 장소당 반응율의 곱으로 표현될 수 있다. 활성 자리 (active site) 수는 반응 시간에 따라 변화하므로 활성 자리의 변화에 따른 영향을 제거하기 위하여 Ono 등의 실험에서는 메탄올의 농도를 급격히 변화시키기 위하여 압력 상승 방법 (pressure jump method)이 사용되었다. 압력 상승 방법은 메탄올의 부분압을 반응도중 급격히 변화시켜 압력변화 전후의 반응 속도 변화를 측정하는 것으로서 TMS의 직접 합성에서는 메탄올 압력에 대한 반응차수가 접촉물질 제조온도가 723 K일 때 약 1.4로 추정된다고 보고하였다. 이것은 반응속도가 메탄올을 포함하는 화학반응에 의해 결정되는 것을 의미하며, 이 단계가 속도 결정단계임을 의미한다고 Ono팀은 주장하였다[4].

본 연구에서는 이미 보고[2]된 바와 같이 확립된 접촉물질과 메

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

탄올의 반응에 의한 TMOS의 직접 합성에서 메탄올의 유속 전이 기술 (flow rate transition technique)을 이용하여 메탄올의 농도를 급격히 변화시키면서 여러 가지 반응조건에서의 TMOS 생성속도를 산출하고, TMOS 생성 반응에 영향을 미치는 인자들에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 원료 및 분석

TMOS 합성 원료인 규소는 Soekawa계 규소 (순도 98% 이상, 입도 80~250 mesh)를, 메탄올은 Mallinckrodt계 (순도 99.8% 이상)를 기화시켜 사용하였다. 접촉물질의 제조시에 사용한 운반 가스는 대성산소계 액체질소 (순도 99.99%)를 기화시켜 사용하였다. 촉매와 조촉매로 사용한 금속염화물은 각각 Aldrich계 시약을 정제없이 사용하였으며, 순도와 입자크기는 각각 CuCl (99%), ZnCl<sub>2</sub> (98%, -100 mesh)이었다.

반응의 진행을 확인하기 위해서 영린기기사 M600D 기체크로마토그래피에 packed column (70% FS-1265 : 30% OV-101 20% on Chromosorb PAW, 1.5 m×1/8" O.D. SS)과 열 전도도 검출기 (TCD)를 장착하여 사용하였고, 성분분석을 위한 기체크로마토그래피/질량분석기는 Hewlette-Packard사의 5890 II GC/5972A MSD에 HP-1 capillary column (25 m×0.2 mm)을 장착하여 사용하였다.

2.2. 접촉물질의 제조 및 TMOS 합성

접촉물질의 제조 및 TMOS 합성은 이전의 자료에 기술한 방법 [2]에 의하여 동일하게 수행하였다. 즉, 촉매로 사용하는 CuCl과 ZnCl<sub>2</sub>를 각각 평량하여 기 평량한 규소와 섞고 노말헥산으로 함침시켰다. 용매 제거 후 유동층 반응기에 넣고 활성화된 접촉물질을 제조하여 이를 질소분위기 하에서 보관하고 TMOS 합성 실험에 사용하였다.

이렇게 제조된 접촉물질을 실험 조건에 따라 평량하여 전열기, 냉각 콘덴서와 교반기 등이 장착된 교반층 반응기에 넣고 질소를 서서히 흘려주면서 210 °C까지 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 작동시켜 실험 조건에 따라 유속을 조절하면서 접촉물질과 반응시켰다. 생성된 TMOS는 응축기에서 액화시켜 눈금이 새겨진 메스실린더형 2구 회수기에 받아 매 30분 경과시 생성된 양을 측정하고 기체크로마토그래피를 사용하여 조성을 확인하였다.

반응 속도의 경우 단위 시간당 생성된 TMOS의 무게 (g/min)로 표시하였으며, TMOS의 선택도는 생성된 메톡시실란 (methoxy-silane)중의 TMOS의 백분율 (%)로서 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TMOS 생성에 영향을 미치는 인자

TMOS 생성 속도는 반응시작과 함께 급격히 증가 (예열 기간)하여 어느 정도 시간 후에는 생성 속도나 선택도가 거의 변화없이 일정 기간 (정상상태 기간) 유지되는 경향을 보였다. 이때 정상상태는 MCS 반응 공정 연구[5]의 경우에서와 같이 TMOS 생성량과 순도의 변화가 5% 이내로 유지되는 상태로 설정하였다. 이후 규소의 소모율이 대략 70% 이상을 넘어서면 TMOS의 생성속도는 급격히 감소 (붕괴 기간)하는 현상을 보였다. 총괄 생성속도는 규소 표면위의 활성 자리수와 활성 자리당 규소 소모의 비율의 곱으로

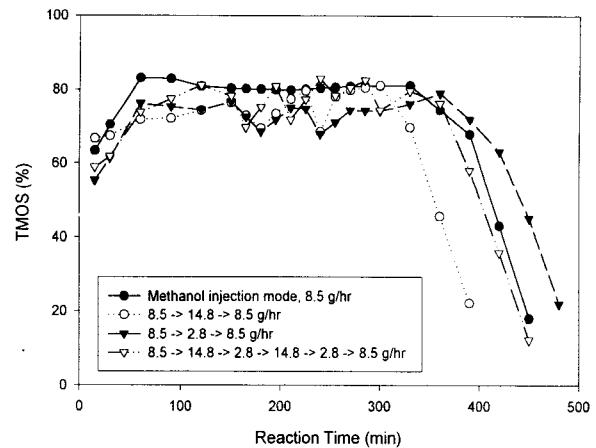


Figure 1. Selectivity change in the TMOS formation at various methanol injection mode: Reaction temp. = 210 °C, contact mass amounts used = 20 g.

표현될 수 있다. 활성 자리당 반응속도를 결정하기 위하여 활성 자리 수가 고정되어야만 하나, 일반 반응 조건하에서는 반응 시간과 반응 조건에 따라 활성 자리 수가 변화하게 된다.

이에 따라 활성 자리 수의 변화에 따른 영향을 제거하기 위해서 메탄올 유속을 반응 도중 급격히 변화시키는 유속 전이 기술을 사용하였다. 주입되는 메탄올의 유속 변화의 전과 후에서의 생성속도의 변화는 활성 자리당 생성속도의 변화가 유일한 원인으로 판단된다. 왜냐하면 활성 자리의 수는 주입되는 메탄올의 유속이 변화해도 즉시 변화하지 않기 때문이다. 따라서, 메탄올 유속변화 전후에 대한 생성속도의 변화 및 TMOS 선택도의 변화는 활성 자리당 생성속도에서 메탄올 유속에 대한 의존성을 뚜렷이 나타낼 것으로 추정되었다.

유속 전이 기술을 사용하여 반응을 수행한 결과를 Figure 1 및 Figure 2에 수록하였다. 반응 속도를 산출하기 위하여 일정한 조성 (Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 5 wt %)으로 제조된 접촉물질 20 g을 사용하여 210 °C에서 반응시켜 생성된 양을 측정하고 그 조성을 기체크로마토그래피로 분석하였다. Figure 1에서 보듯이 모든 반응에서 TMOS의 순도가 시간에 따라 조금씩이라도 변화하고 있다는 것은 반응에 참여하는 접촉물질의 상태가 반응이 진행함에 따라 변화하고 있음을 보여주고 있다.

TMOS의 선택도는 반응 초기 1시간 경과 (예열기간)시까지의 불안정하였으나, 1시간 경과 이후 일정한 범위 내에서 안정적인 경향을 보여 정상 상태에 도달되었음을 나타내었다.

이에 따라 Figure 1의 일정 유속 (8.5g/hr; ●—)에서 보듯이 TMOS의 순도가 전후 1시간동안 거의 일정하게 유지되는 반응개시 후 2시간 30분 경과 후를 유속 전이 기술을 적용하는 출발점으로 선택하였다.

메탄올 유속 전이는 정상 상태를 유지하는 반응 개시 2시간 30분 경과 후 기준 주입량인 8.5 g/hr에서 급격히 14.8 g/hr (Figure 1; ○··)로 변화시키거나, 2.8 g/hr (Figure 1; —▲)로 변화시켜 1시간 15분 동안 반응시킨 후 다시 원래의 주입량인 8.5 g/hr로 급격히 변화시켜 반응시키면서 생성되는 메톡시실란 생성속도를 측정하고 각각에 대하여 TMOS의 순도를 분석하였다. 또한, 두 가지 유속 전이를 혼합하여 반응개시 2시간 30분 후부터 14.8 g/hr (45 min.) → 2.8 g/hr (45 min.) → 14.8 g/hr (45 min.) → 2.8 g/hr (45 min.)로 두번 반복하여 유속 전이시킨 후 다시 원래의 주입량인 8.5 g/hr로 되돌아와 반응시켰을 때 (Figure 1; ···—▽···)

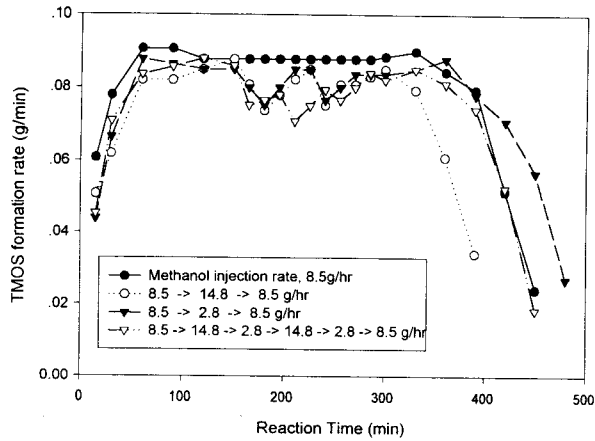


Figure 2. Dependence of the methanol injection jump mode on the TMOS formation rate per unit methanol flow rate.: Reaction temp. = 210 °C, contact mass amounts used = 20 g.

의 TMOS의 선택도와 생성속도를 측정하였다.

실험 결과 Figure 1에서 보는 바와 같이 메탄올 유속 변화가 TMOS의 선택도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 이때 유속 전이를 수행한 시점으로부터 15분 경과 후에 측정된 값은 TMOS 선택도가 약간 저하되는 경향을 보여주었으나 다시 15분 경과 후 측정시에는 원래의 선택도로 회복되었다. 이러한 약간의 불규칙 현상은 전이 기술 적용 직후의 일정치 못한 유속 탓으로 생각되나 명확한 원인은 규명하지 못하였다. 만일 메탄올의 유속이 선택도에 큰 영향을 미친다면 메탄올 유속을 급증시킨 경우 (Figure 1;  $\cdots\bigcirc\cdots$ )와 급감시킨 경우 (Figure 1;  $\text{---}\blacktriangledown\text{---}$ )의 유속 전이 후의 TMOS 선택도가 반대의 패턴으로 나타나야 할 것이나 동일한 경향을 보여주고 있었으며, 특히 메탄올 유속의 급증과 급감을 반복시킨 경우 (Figure 1;  $\text{---}\blacktriangledown\text{---}\bigcirc\text{---}$ )에서 살펴보면 메탄올의 유속을 14.8 g/hr에서 2.8 g/hr로 변화시킬 때나 그 반대인 2.8 g/hr에서 14.8g/hr로 변화시켰을 경우나 동일한 경향을 보였으므로 메탄올의 유속이 TMOS의 선택도에 큰 영향을 미치지 않는다는 사실을 뒷받침한다고 사료된다.

또한, Figure 2에서 보여주듯이 TMOS 생성속도에서도 위와 동일한 경향을 보였다. 즉, 메탄올 유속을 급증시킨 경우 (Figure 2;  $\cdots\bigcirc\cdots$ )와 급감시킨 경우 (Figure 2;  $\text{---}\blacktriangledown\text{---}$ )는 물론 메탄올 유속의 급증과 급감을 반복시킨 경우 (Figure 2;  $\text{---}\blacktriangledown\text{---}\bigcirc\text{---}$ )에서도 Figure 1의 경우와 유사하게 거의 일정하게 TMOS 생성속도가 유지되는 경향을 나타내었다. 이것은 TMOS 생성에서 메탄올 주입량에 따른 TMOS 생성양이, 메탄올의 농도와는 무관함을 보여주고 있다고 판단된다.

이는 Ono팀이 주장한 TMS 생성시 메탄올에 대한 반응차수가 접촉물질 제조온도가 723 K일 때 약 1.4라는 보고[4]와는 전혀 다른 결과이다. 그러나 Weyenberg등[6]은 메탄올 존재하에서 육메톡시이실란[(MeO)<sub>3</sub>Si-Si(OMe)<sub>3</sub>]을 열분해 반응시켜 TMS를 생성시킬 때 반응차수가 육메톡시이실란에 대해서는 1차이나 메탄올의 농도와는 무관하다고 보고한 바 있다. 따라서 본 실험 결과도 Weyenberg 등의 실험 결과[6]와 일치하였으며, TMOS 생성 반응에서 메탄올이 충분히 공급될 때 TMOS 생성속도와 메탄올의 농도와는 무관하다고 판단되었다.

한편, 접촉물질의 양이 반응속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 동일한 조성을 갖는 접촉물질을 각각 10 g, 20 g, 30 g, 40 g 사용하였을 때 동일한 메탄올 유속, 8.5 g/hr에서 생성되는 TMOS의 양을 측정하여 접촉물질의 사용량과 TMOS 생성 속도와의 상

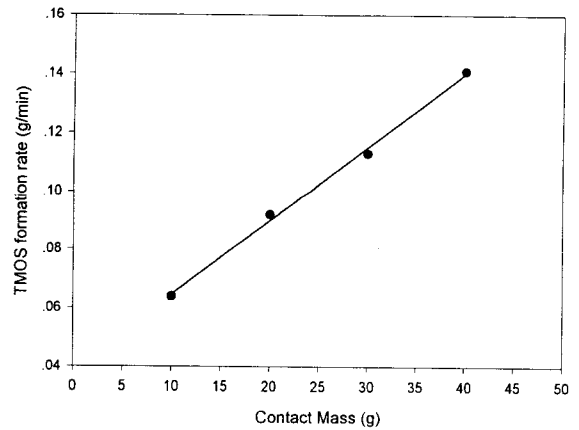


Figure 3. Kinetic plot for the TMOS formation rate vs. the contact mass used.: Methanol flow rate = 8.5 g/hr, reaction temperature = 210 °C.

Table 1. TMOS Formation Rate at Various Reaction Temperatures

Temp. (°C)	TMOS Formation Rate <sup>a)</sup>			Remaining Si (%)
	(g/min)	(g/min, g-Si)	(mol/min, kmol-Si)	
180	0.114	0.017	3.139	67.3
190	0.144	0.022	4.602	66.5
200	0.173	0.028	5.107	61.8
210	0.186	0.030	5.539	61.2
230	0.162	0.021	3.877	76.2
240	0.097	0.013	2.40	72.4

a) Contact mass amount used; 10 g, Composition of contact mass; Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 5 wt %. Reaction time = 60 min after steady state.

관 관계를 그래프로 도시한 결과 Figure 3과 같이 나타났다. Figure 3은 TMOS의 생성과 접촉물질의 사용량 사이에는 선형 관계가 있음을 뚜렷이 보여주고 있다.

이상의 결과를 종합하면 TMOS 생성 속도에 영향을 미치는 인자가 반응에 참여하는 메탄올 농도가 아닌 접촉물질의 사용량이며, 상기와 같은 실험 결과는 TMOS 생성 메커니즘에서 접촉물질의 표면에서 규소종을 갖는 중간 생성물이 형성되는 반응 단계가 반응 율속단계라는 추정을 가능하게 한다고 사료된다.

### 3.2. 표면 반응속도 상수 산출

TMOS 생성을 위한 반응온도는 210~220 °C의 범위에서 가장 양호한 규소 소모율을 보여주고 있으나, TMOS 선택성은 반응 온도가 상대적으로 낮은 쪽이 양호한 선택성을 보여주고 있음을 보고한 바 있다[2]. 이에 따라 180~240 °C의 범위에서 일정한 조성 (Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 5 wt %)을 갖는 접촉물질 10 g을 사용하여 반응을 수행하여 생성된 TMOS 량 및 규소 잔량을 측정하여 TMOS 생성속도를 산출하였으며 실험 결과를 Table 1에 수록하였다.

Table 1에서 보듯이 반응온도 180~210 °C 범위에서는 온도의 상승에 따라 생성속도가 증가하여 반응온도 1 °C 상승에 규소 1 g 당 TMOS 생성속도는 평균적으로  $4.3 \times 10^{-4}$  (g/min)만큼 상승하였으며, 210 °C에서 최대 생성속도인 0.030 (g/min)를 보여주고 있

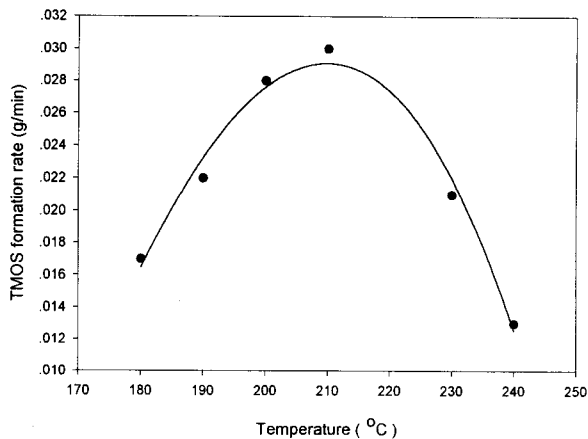


Figure 4. Change of TMOS formation rate per g-silicon at various reaction temperature (Composition of contact mass: Cu/Si = 7 wt %, Zn/Cu = 5 wt %).

다. 그러나 이 결과를 그래프로 도시한 Figure 4에서 보듯이 210 °C 이상에서는 온도 상승에 따른 반응 속도가 다소 가파르게 감소함을 보여주고 있는 데, 이는 210 °C 이상에서는 반응이 진행함에 따라 접촉물질의 비활성화가 보다 빠르게 진행됨을 의미한다.

반응 온도에 따라 TMOS 생성속도가 증가하는 온도 범위인 180 ~ 210 °C에서 규소 1 g당 TMOS 생성속도의 온도 의존성은 다음의 Arrhenius식에 의해 설명될 수 있다.

$$k = A_0 \exp(-E/RT)$$

여기서  $A_0$ 는 빈도수 인자,  $E$ 는 활성화 에너지(kcal/mol),  $R$ 은 기체상수 (1.987 cal/mol K),  $T$ 는 절대온도 (K)이다.

Figure 5에 180~210 °C 범위에서 Arrhenius plot을 나타내었다. 이때 상관계수는 0.96이었고, 빈도수 인자 값이  $4.09 \times 10^4$ , 활성화 에너지 값은 8.5 kcal/mol이 얻어졌다. 따라서 본 TMOS 생성 반응에서의 Arrhenius 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = 4.09 \times 10^4 \exp(-4.73 \times 10^3/T)$$

한편, Okamoto 등[4]이 측정한 메톡시실란 생성 반응에서의 활성화 에너지 값은 10.6 kcal/mol (접촉물질 제조온도: 430 °C) 및 21.0 kcal/mol (접촉물질 제조온도: 220 °C)로서, 접촉물질의 제조온도가 높을수록 메톡시실란 생성반응에서 낮은 활성화 에너지가 필요한 것으로 보고되고 있는데, 이것은 접촉물질의 제조온도가 높을수록 생성된 접촉물질의 활성이 보다 강함을 보여주고 있는 것으로 추정된다. 그러나 본 연구에서는 380 °C에서 제조한 접촉물질을 사용했을 경우, TMOS 생성 반응의 활성화 에너지 값이 8.5 kcal/mol로서 Okamoto 등이 430 °C에서 제조한 접촉물질을 사용하여 측정한 활성화 에너지 값보다 상대적으로 낮게 나타난 것은 비록 양자간의 반응조건이 다소 차이가 있다고 할지라도 본 연구에서 적용한 함침법을 이용한 접촉물질 제조 방식이 Okamoto의 방법보다 접촉물질 제조시 분산이 원활하고 조속대로 사용한 Zn가

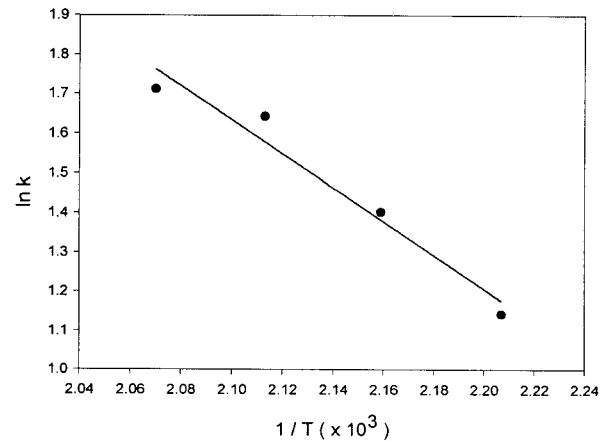


Figure 5. Arrhenius plot for the TMOS formation.

접촉물질과 메탄올의 반응에서 활성화 에너지를 낮추는 데 기여한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1) TMOS 생성 반응에 영향을 미치는 인자를 파악하기 위한 실험을 수행하기 위하여 활성 자리 수의 변화에 따른 영향을 제거하기 위하여 유속 전이 기술을 사용하였다. 메탄올 유속이 TMOS 생성속도에 미치는 영향을 조사한 결과 TMOS 생성속도는 메탄올의 주입속도, 즉 농도와는 무관한 것으로 나타났다. 한편, 접촉물질의 사용량과 TMOS 생성속도와의 상관관계는 뚜렷한 선형 관계가 있음을 확인하였다. 이것은 반응 메커니즘에서 반응속도 결정 단계가 메탄올을 포함한 화학 반응이 아니고, 접촉물질의 규소 표면에서 규소 중간체가 생성되는 과정을 추정하게 한다.

2) 반응 온도 180~210 °C 범위에서는 온도의 상승에 따라 생성속도가 상승함을 보여주었으며, 규소 1 g당 최대 TMOS 생성속도는 210 °C에서 0.030 (g/min)로 나타났다. 이때 활성화 에너지는 8.5 kcal/mol로 나타났고, 반응 생성속도 상수의 온도 의존성은 식  $k = 4.09 \times 10^4 \exp(-4.73 \times 10^3/T)$ 으로 표현되었다.

#### 참 고 문 헌

1. L. Radonjic and L. Nikolic, *Ceramics International*, **13**, 145 (1987).
2. S. Y. Soh, K. D. Han, H. Y. Won, Y. J. Chun, B. J. Lee and H. S. Yang, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, in press.
3. M. Okamoto, M. Osaka, K. Yamamoto, E. Suzuki and Y. Ono, *J. Catal.*, **143**, 64(1993).
4. M. Okamoto, E. Suzuki and Y. Ono, *J. Catal.*, **145**, 537(1994).
5. J. P. Kim and D. G. Rethwisch, *J. Catal.*, **134**, 168(1992).
6. D. R. Weyenberg and W. H. Atwell, *Pure Appl. Chem.*, **19**, 343(1969).