

## 단 신

# 실리콘의 염소화반응에 의한 사염화규소 제조

박균영<sup>†</sup> · 이미선 · 김민철 · 이찬희 · 박희경 · 강태원 · 정해성\* · 한경아\* · 허원희\* · 유지철\*

공주대학교 화학공학부  
330-717 충남 천안시 부대동 275  
\*실리스  
331-822 충남 천안시 서북구 입장면 35-3  
(2013년 3월 8일 접수, 2013년 3월 31일 채택)

## Preparation of Silicon Tetrachloride by Chlorination of Silicon

Kyun Young Park<sup>†</sup>, Mi Sun Lee, Min Cheol Kim, Chan Hee Lee, Hoey Kyung Park, Tae Won Kang, Hae Seong Jeong\*,  
Kyoung Ah Han\*, Weon Hoe Huh\* and Ji Cheol You\*

Department Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea  
\*Silice Co., Ltd., Korea Institute of Industrial Technology PP2-303,  
35-3, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 331-822, Korea  
(Received 8 March 2013; accepted 31 March 2013)

## 요 약

직경 25 mm의 파이렉스 튜브 내에서 실리콘의 유동층 염소화 반응이 수행되었다. 반응기에 공급되는 질소 유량 0.8~1.0 L/min, 염소 유량 0.2 L/min, 반응온도 450 °C, SiCl<sub>4</sub> 응축기의 냉매온도는 -5 °C로 설정하였다. 반응기에 도입되는 가스 내 염소의 몰분율이 증가하면 SiCl<sub>4</sub>의 수율이 증가하였다. 반응가스 중 염소의 몰분율 0.2의 조건에서 SiCl<sub>4</sub>의 수율은 28% 이었다. 염소의 몰분율 증가는 반응열 상승에 의해 반응온도 상승을 가져옴으로써 안전을 고려하여 염소의 몰분율을 0.2 이상으로 올리지 못했다. 실리콘의 유동층 염소화 반응에 의한 사염화실리콘의 제조 가능성이 입증되었으며, 향후 보다 가혹한 조건에서의 실용화 연구를 위한 기초로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract** – The chlorination of a metallurgical-grade silicon was carried out in a fluidized bed reactor, 25 mm in diameter. The flow rate of the chlorine admitted into the reactor was 0.2 L/min and that of the carrier nitrogen was 0.8~1.0 L/min. The reactor temperature was maintained at 450 °C and the temperature of the coolant at the SiCl<sub>4</sub> condenser was at -5 °C. The SiCl<sub>4</sub> yield increased with increasing the mole fraction of chlorine in the feed gas, exhibiting 28% at the mole fraction of 0.2. Further increase of the chlorine mole fraction was not attempted in a worry that the reactor might be failed due to the high exothermicity of the reaction. The production of SiCl<sub>4</sub> from silicon by fluidized bed chlorination was demonstrated on a laboratory scale, which is a stepping stone for future studies under more severe conditions toward industrial application.

Key words: SiCl<sub>4</sub>, Silicon, Fluidized Bed, Chlorination

## 1. 서 론

사염화규소(SiCl<sub>4</sub>)는 합성석영유리, 광섬유, TEOS (tetraethoxysilane), TMOS (tetramethoxysilane), 흙드실리카 (fumed silica), 질화규소 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 제조에 사용되는 원료이다[1-3]. 사염화규소(SiCl<sub>4</sub>)는 실리콘 카바이드를 염소와 반응시키거나(SiC + 2Cl<sub>2</sub> = SiCl<sub>4</sub> + C) 또는 실리콘과 염화수소 반응에 의한 삼염화실리콘(2Si + 7HCl = HSiCl<sub>3</sub> + SiCl<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>) 제조 과정에서 부산물로 얻어지고 있다[4]. 최근, Seo 등[5]에 의해 실리콘을 염소와 반응시켜(Si + 2Cl<sub>2</sub> = SiCl<sub>4</sub>) 반응온도 700 °C의 조건에서 반응시간 30분 이내에 100%에 가까운 전환율을 얻었다고

보고하였다. 염화수소를 염소로 대체시킴으로써 사염화실리콘과 삼염화실리콘의 혼합물 대신 사염화규소 단일 제품을 얻을 수 있는 차별성이 있다고 하였다.

Seo 등의 실리콘 염소화 반응은 고정층(fixed bed) 반응기에서 수행되었다. 실리콘 염소화 반응의 반응열을 계산해 본 결과 500 °C에서 -157.7 kcal/mol[6]로서 발열량이 매우 크기 때문에 실용화를 위해 고정층 반응기의 직경을 증가시킬 경우 반응열의 제거가 용이하지 않을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 반응열 제거가 상대적으로 용이한 유동층 반응기를 사용하여 실리콘의 염소화반응을 수행하였다. 유동화속도, 반응개시 온도의 결정과 반응에 의해 생성된 사염화규소의 성분분석, 독성이 강한 염소를 사용하는 반응계의 안전성을 점검함으로써 실리콘의 유

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kypark@kongju.ac.kr

동충 염소화에 의한 사염화규소 제조의 실용화 가능성을 탐색하여 보았다.

## 2. 실험

실험에 사용된 실리콘은 metallurgical grade로서 99.5%의 순도를 가지고 있으며, 철, 알루미늄, 칼슘, 티타늄 등이 불순물로 포함되어 있다(Table 1). 염소의 순도는 99.5%(백광화학)이었다. 실리콘 입자의 크기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 30~800  $\mu\text{m}$ 의 분포를 가지며 중량평균입경은 280  $\mu\text{m}$ 이다. 실험장치 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기의 유동층 부분은 직경 25 mm, 높이 450 mm의 파이렉스 유리로 되어 있고 자유공간 부분은 입자의 유출을 줄이기 위해서 내

경이 80 mm로 확대된 높이 80 mm의 스테인레스 재질로 되어 있다. 유동층 부분과 자유공간부분의 연결부분은 O-ring을 사용하여 sealing하였다. 유동층 부분은 heating tape를 사용하여 벽을 통한 열 손실을 방지하였다.

미리 정해진 질량의 실리콘을 반응기 상부로부터 중력에 의해 유동층 부분으로 도입하였다. 유동층 반응구역의 온도는 분산판 상부 10 cm 위에 위치한 K-형 열전대에 의해 측정되었다. 질량유량계(Kofloc 110506-162)에 의해 유량이 제어된 운반가스( $\text{N}_2$  gas)와 염소혼합물을 전기 예열기를 통과시켜 반응기 하부로 도입하였다. 생성된 사염화규소와 운반가스, 미반응 염소가스는 반응기 상부로 나와 필터가 설치되어 있는 trap을 거쳐 3개의 파이렉스 콘덴서(환류 냉각기  $\phi 40 \times 50$  cm)를 직렬로 통과시켜 기체상태의 사염화규소를 응축시켰다. 냉매로는 에틸렌글리콜을 사용하였다. 미 반응 염소와 미 응축 사염화규소가 대기 중으로 방출되는 것을 방지하기 위해 NaOH 세척병과 흡수탑을 차례로 통과시켰다. 생성된 액체상태의 사염화규소는 질산-불산 혼합물에 용해시킨 다음 ICP-AES (PerkinElmer, 5300 DV)에 의해 불순물 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

실리콘의 염소화 반응 전에 질소를 사용하여 유동이 잘 되면서 입자의 비산이 무시할 만한 유동화속도를 관찰한 결과 1 L/min 이었다. 반응기 직경으로부터 반응온도에서의 선속도로 환산하면 9.6 cm/s로서 실리콘 시료의 중량평균크기를 사용하여 Ergun 식[7]에 의해 결정된 최소유동화속도 5.1 cm/s의 1.9 배에 해당하는 값이다.

반응기에 43.8 g의 실리콘을 채우고( $L/D=3$ 에 해당,  $L$ 은 실리콘 층의 높이,  $D$ 는 반응관의 직경), 질소 유량 1 L/min, 염소 유량 0.2 L/min, 반응온도 450  $^{\circ}\text{C}$ , 응축기의 냉매 온도 -5  $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 염소화반응을 수행하였다. 165분 동안 반응시킨 결과, 실리콘의 소모량은 18.0 g, 회수된  $\text{SiCl}_4$ 의 양은 14.7 g으로 측정되었다. 소모된 실리콘이 모두 염소화반응에 기인한 것이라고 가정했을 때 예상되는 화학양론적  $\text{SiCl}_4$  생성량 111.3 g과 비교해 보면  $\text{SiCl}_4$ 의 회수율이 13.2%에 불과하였다. 그 원인으로는 염소화반응의 전환율이 낮았거나, 또

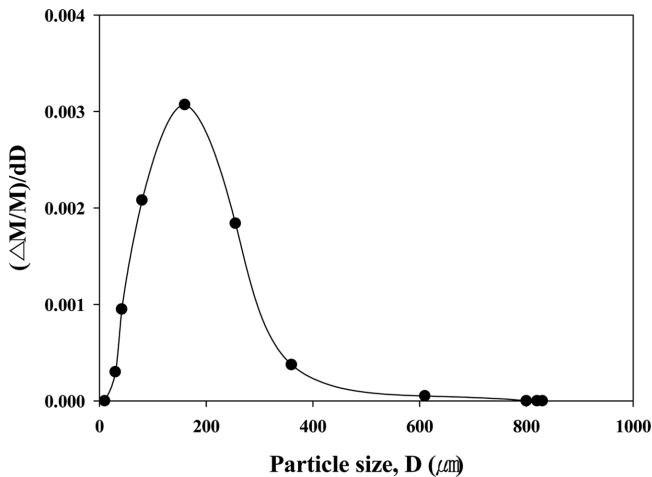


Fig. 1. Particle size distribution of silicon.  $\Delta M/M$  in the vertical axis represents the mass fraction of the particles,  $D$  in diameter.

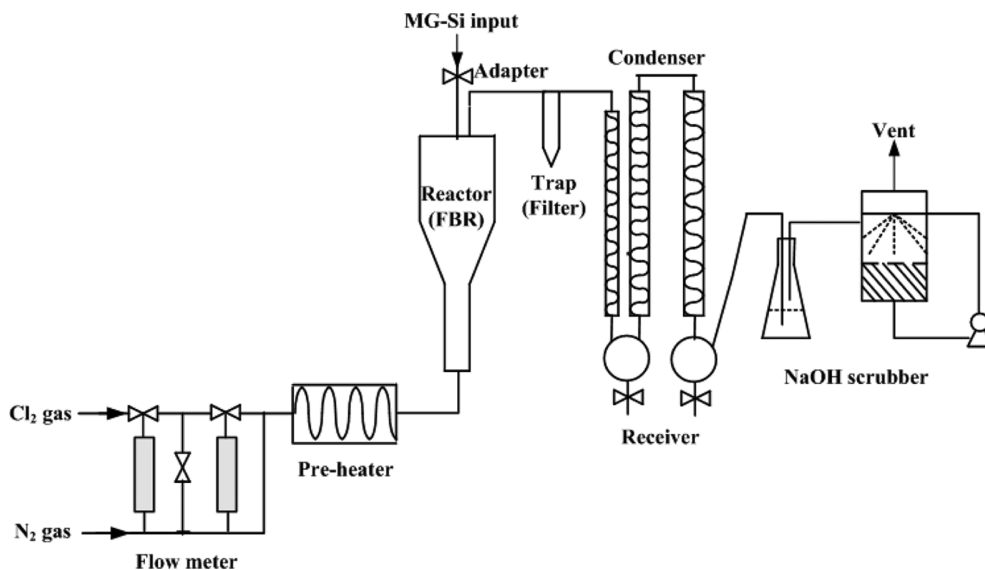


Fig. 2. Schematic drawing of fluidized bed chlorination of silicon.

는 응축기의 용량부족으로 인하여 상당량의  $\text{SiCl}_4$ 가 응축되지 않고 기체 상태로  $\text{NaOH}$  세척병으로 이동, 흡수되어 유실되었기 때문으로 생각해 볼 수 있다. 염소화 반응의 전환율이 100%라는 가정 하에 반응기 출구에서의  $\text{SiCl}_4$  물분율을 구해보면 0.091이다. 응축기 온도  $-5^\circ\text{C}$ 에서  $\text{SiCl}_4$ 의 증기압 60 mmHg [8]을 이용하여 응축기 출구에서  $\text{SiCl}_4$ 의 포화상태를 가정했을 때  $\text{SiCl}_4$ 의 물분율은 0.079이다. 응축기 입구와 출구에서의  $\text{SiCl}_4$  물분율과 가스 내  $\text{SiCl}_4$ 의 몰유량 사이에 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\frac{F_{\text{SiCl}_4,0}}{F_{\text{N}_2} + F_{\text{SiCl}_4,0}} = 0.091 \quad (1)$$

$$\frac{F_{\text{SiCl}_4}}{F_{\text{N}_2} + F_{\text{SiCl}_4}} = 0.079 \quad (2)$$

여기서,  $F_{\text{SiCl}_4,0}$ 는 응축기로 들어오는 가스 중  $\text{SiCl}_4$ 의 몰유량,  $F_{\text{SiCl}_4}$ 는 응축기를 빠져 나오는 가스 중  $\text{SiCl}_4$ 의 몰유량,  $F_{\text{N}_2}$ 는 질소의 몰 유량을 각각 나타낸다. 응축기에서 질소의 응축은 무시하였다. 식 (1), (2)로부터

$$\frac{F_{\text{SiCl}_4,0} - F_{\text{SiCl}_4}}{F_{\text{SiCl}_4,0}} = 0.138 \quad (3)$$

식 (3)의 왼쪽 항은 응축기에 도입되는  $\text{SiCl}_4$  중에서 응축에 의해 액체상태의  $\text{SiCl}_4$ 로 회수 가능한 최대분율을 나타내는 것으로서 13.8%가 됨을 알 수 있다. 실험에서 얻어진  $\text{SiCl}_4$ 의 회수율 13.2%는 열역학적으로 가능한 최대값에 근접함을 알 수 있었다. 식 (3)으로부터  $\text{SiCl}_4$ 의 회수율을 증가시키기 위해서는 응축기에 도입되는  $\text{SiCl}_4$ 의 양을 증가시키고, 응축기를 빠져 나가는  $\text{SiCl}_4$ 의 양을 감소시켜야 함을 알 수 있다. 이를 위해서는 반응기에 주입하는 염소의 분압을 증가시키거나 응축기 냉매의 온도를 낮추어 주어야 할 것이다.

본 연구에서는 응축기 냉매 온도를  $-5^\circ\text{C}$ 로 고정하였으므로, 염소의 분압을 증가시켜 보기로 하였다. 이를 위해서는 염소의 유량을 증가시키거나, 질소의 유량을 감소시키는 방법이 있다. 질소의 유량을 1 L/min에서 0.8 L/min으로 감소시켜 염소의 물분율을 0.167로부터 0.2로 증가시켰다. 질소의 유량을 너무 낮추면 유동화에 영향을 주기 때문에 크게 낮출 수 없었다. 질소 유량을 낮춤으로 인해 응축기에서의  $\text{SiCl}_4$  이론적 수율이 31%로 증가하였으며, 실험에서 얻어진 값은 28%이었다. 이와 같이  $\text{SiCl}_4$ 의 수율이 염소의 물분율에 매우 민감하다는 것을 확인할 수 있었다. 염소의 유량을 증가시키는 방법에 의해 염소의 물분율을 더욱 증가시킬 수 있었으나, 높은 반응열에 의해 반응온도가 과도하게 상승, 반응기의 폭발로 이어져 염소가 누출될 수도 있는 위험성 때문에 시도하지 못했다. 실제로 염소의 유량을 잠깐 동안 증가시켰을 때 반응기 온도가 급격하게 상승하기 시작했고 반응기 내에서 화염이 형성되는 것이 목격되어 중단하였다.

반응온도  $450^\circ\text{C}$ 에서 염소의 전환율을 직접적으로 측정하지는 못했으나, 염소의 전환율이 100%라는 가정 하에 추정된  $\text{SiCl}_4$  생성량과 실험에서 얻어진  $\text{SiCl}_4$ 의 채집량이 거의 일치하는 것으로 보아 염소화 반응이 거의 완전하게 일어났음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 본 반응과 유사한 것으로 알려져 있는 폴리실리콘 제조를 위한 유동층 내에서의 실리콘과 염화수소와의 반응 또한  $500^\circ\text{C}$  이내에서 반응이 거의 완결되는 것으로 알려져 있다 [9,10].

Table 2. Reaction conditions and reaction rates

	(a)	(b)
pressure, atm	1.0	1.0
reactor temperature, $^\circ\text{C}$	450	450
condenser temperature, $^\circ\text{C}$	-5	-5
$\text{N}_2$ flow rate, L/min	1.0	0.8
$\text{Cl}_2$ flow rate, L/min	0.2	0.2
reaction time, min	165	230
silicon charged, g	43.8	43.8
silicon remained, g	25.8	23.2
$\text{SiCl}_4$ obtained, g	14.7	35.2
average reaction rate of Si, g/min	0.11	0.09

위의 2가지 조건에서 수행된 염소화 반응의 조건 및 실험결과와 실리콘 소모량과 반응시간으로부터 계산된 실리콘의 평균반응속도를 Table 2에 나타내었다. 질소의 유량이 1 L/min에서 0.8 L/min으로 감소되면서 평균반응속도가 0.11 g/min으로부터 0.09 g/min으로 약간 감소하였는데, 그 이유는 가스유량의 감소에 의해 유동이 줄어들어 염소의 실리콘 입자 표면으로의 물질전달이 감소하였기 때문으로 생각된다.

본 연구에서 얻어진 반응속도를 유동층에서 수행된 타 연구자의 실험결과와 비교할 수 있는 문헌은 찾지 못했으나, 고정층 반응에 대해 Seo 등[5]이 제안한 다음과 같은 반응 모델식을 활용하여 예측되는 반응속도와 비교해 보기로 하였다.

$$-\frac{dn_{\text{Si}}}{dt} = \frac{2\pi r^2}{(1/k_g) + (1/k_r)} C_{\text{Cl}_2} \quad (4)$$

여기서 왼쪽 항은 실리콘 입자 1개의 반응속도(mol/s),  $r$ 는 실리콘 입자의 반경(cm),  $k_g$ 는 염소의 물질전달계수(cm/s),  $k_r$ 는 반응속도 상수(cm/s),  $C_{\text{Cl}_2}$ 는 염소의 평균농도를 나타낸다. 상기의 식을 본 연구에서 측정된 반응속도의 단위로 환산하기 위해 다음과 같이 변형시켰다.

$$-\frac{dm_{\text{Si}}}{dt} = \frac{90m_{\text{Si}}M_w}{r\rho_{\text{Si}}} \frac{C_{\text{Cl}_2}}{(1/k_g) + (1/k_r)} \quad (5)$$

여기서 왼쪽 항은 실리콘의 평균반응속도(g/min), 오른쪽 항의  $m_{\text{Si}}$ 는 반응기 내 실리콘의 평균 질량(g),  $M_w$ 는 실리콘의 분자량(28 g/mol),  $\rho_{\text{Si}}$ 는 실리콘의 밀도( $2.33 \text{ g/cm}^3$ )를 나타낸다. Seo 등의 논문에는 본 연구의 반응온도  $450^\circ\text{C}$ 에서의  $k_g$ ,  $k_r$ 이 나와 있지 않기 때문에 가장 유사한 온도인  $500^\circ\text{C}$ 에서의  $k_g=1.52 \text{ cm/s}$ ,  $k_r=0.34 \text{ cm/s}$ 를 사용하여 Table 1 첫 번째 조건에서의 반응속도를 계산해 보았다. 실리콘 입자의 반경으로는 입자의 중량평균 반경  $r=0.0125 \text{ cm}$ , 염소의 평균농도는  $C_{\text{Cl}_2}=1.53 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  (온도:  $450^\circ\text{C}$ , 압력: 1기압, 염소 평균물분율: 0.091 기준)로 가정하였다. 계산된 반응속도는 1.3 g/min로서 실험값보다 10배 정도 높았다. 이와 같은 차이는 실험 반응온도 보다  $50^\circ\text{C}$  높은 온도에서의 반응 상수 값들을 사용했고, 고정층 실험에서 반응열 제거가 어려워 입자표면 온도가 실제로는  $500^\circ\text{C}$ 보다 더 높았을 가능성이 있으며, 입자의 크기가 분포를 가지고 있는데도 불구하고 하나의 평균크기로 가정하는 등 본 연구 조건과의 괴리에서 비롯된 것으로 생각된다. 앞으로, 유동층에 적합한 반응모델의 개발이 필요하다고 생각된다.

Table 3. Chemical analysis of produced  $\text{SiCl}_4$ 

Component	Si	Fe	Al	Cu	others
wt. %	99.3	0.33	0.06	0.27	0.04

실험에서 얻어진  $\text{SiCl}_4$ 의 성분 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 순도는 99.3%이며, 불순물은 철, 알루미늄, 구리 등이다. 본 연구에서는 사용된 반응기의 내열성 제약조건 때문에 다양한 변수 예를 들면 염소의 물분율을 0.2 이상으로 증가시키는 등의 실험이 이루어지지 못했다. 염소의 물분율 증가에 의해  $\text{SiCl}_4$  채집량이 증가할 것으로 기대되나, 반응속도 증가에 의한 반응열 상승으로 인하여 반응기 재질의 허용온도를 초과할 위험성이 있다.

#### 4. 결 론

실리콘의 상압 유동층 염소화 반응에 의한  $\text{SiCl}_4$  제조 가능성을 실험실 규모에서 입증하였다. 생성된  $\text{SiCl}_4$ 의 순도는 99.3%이었고, 불순물은 철, 알루미늄, 구리 등이다. 반응온도 450 °C, 염소 물분율 0.2에서 사염화규소의 수율이 28% 이었다. 염소의 물분율 증가와  $\text{SiCl}_4$  응축에 사용되는 냉매의 온도를 낮춤으로써 수율을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다. 현재의 반응기로는 안전을 고려하여 염소의 물분율을 0.2 이상으로 증가시키지 못했다. 앞으로 보다 높은 염소농도, 반응온도 등 가혹한 조건에서의 실험 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

#### 감 사

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2012년도 산학연공동기술개발사업(No. C0035285)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

#### 참고문헌

1. Collins, W., "Silicon Halides," in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 20, John Wiley & Sons, Inc., 1982.
2. Park, H. K. and Park, K. Y., "Vapor-phase Synthesis of Uniform Silica Spheres through Two-Stage Hydrolysis of  $\text{SiCl}_4$ ," *Mater. Res. Bull.*, **43**(11), 2833-2839(2008).
3. Silenko, P. M., Shlapak, A. N., Bykov, A. I., Danilenko, N. I., Klochkov, L. A. and Ragulya, A. V., "Silicon Nitride Nanofibers Produced by the Pyrolysis of  $\text{SiCl}_4$  in  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  Media," *Theor. Exp. Chem.*, **43**(2), 85-89(2007).
4. Falcone, J. S., "Silicon Compounds," in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed. by Grayson M., John Wiley & Sons, Inc., 1982.
5. Seo, E. S. M., Brocchi, E. A., Carvalho, R. J., Soares, E. P. and Andreoli, M., "A Mathematical Model for Silicon Chlorination," *J. Mater. Process. Technol.*, **141**, 370-378(2003).
6. HSC Chemistry 5.1, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Outo Kumpu, 2002.
7. Grace, J. R., "Fluidized-Bed Hydrodynamics," in Handbook of Multiphase Systems by Hetsroni G., Washington, Hemisphere Publishing Corporation, 1982.
8. Crookston, R. B. and Canjar, L. N., "Vapor Pressures of Silicon Tetrachloride-Titanium Tetrachloride Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, **8**(4), 544-547(1963).
9. Kim, H. Y., "Preparation of Polysilicon for Solar Cells," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**, 37-49(2008).
10. Jain, M. P., Sathiyamoorthy, D. and Govardhana Rao, V., "Studies of Hydrochlorination of Silicon in a Fluidized Bed Reactor," *Indian Chem. Eng.*, **51**, 272-280(2010).