

고체 불소화제를 이용한 불소화반응시스템의 반응조건 최적화 모사해석

도진선, 권기현¹, 전상훈¹, 신치범¹, 김홍곤*²경원대학교 화학공학과, ¹아주대학교 화학공학과, ²한국과학기술연구원 반응매체연구센터
(hkim@kist.re.kr*)**A Simulation Study for the Analysis of a Continuous Fluorination Reaction System
Having Solid Fluorinating Agents**Jin-Sun Do, Ki-Hyun Kwon¹, Sang-Hoon Jun¹, Chi-Bum Shin¹, Honggon Kim*²

Kyungwon University, Dept. of chemical engineering,

¹Ajoo University, Dept. of chemical engineering,²Korea Institute of Science and Technology, Reaction media research center

(hkim@kist.re.kr*)

서론

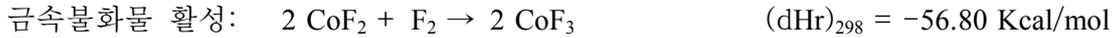
불소를 함유하는 화합물들은 불소에 의한 독특한 물성의 발현으로 기능성 고분자 소재, 계면활성제, 냉매, 세정제, 열매체, 식각제, 농약, 화장품, 의약품 원료 등 여러 분야에서 응용범위가 증가하고 있다. 이 중 반도체, LCD 제조의 식각제로 사용되는 CF_4 , C_2F_6 등의 퍼플루오로가스는 불소함량이 높으므로 HF보다 강력한 불소화제를 이용하여 제조하는 것이 유리하다. 그러나 F_2 가스를 사용하면 반응속도가 빠른 대신 많은 양의 반응열을 발생시키므로 온도조절이 어렵고 부산물 생성이 많다. CoF_3 나 AgF_2 와 같은 고체 불소화제를 이용하면 불소화 반응성이 떨어지고 비활성화된 불소화제의 재활성화 단계가 필요한 단점이 있으나 반응열 생성이 적으므로 온도조절이 용이하고 부산물 생성이 낮아서 실질적인 불소화반응공정에 활용하기 유리하다.

본 연구에서는 활성 CoF_3 와 비활성 CoF_2 가 혼합된 고체 불소화제 층에 원료가스를 공급하여 함불소가스를 합성하는 불소화반응시스템에서 CoF_3 의 반응특성을 측정하고, 전산모사를 통해 반응기 구조, 반응원료의 공급방법과 공급속도, 반응기 냉각방법에 따른 반응효율 및 반응기 내 온도분포 등의 반응시스템 설계인자와 최적 운전조건을 조사하여 반응효율을 극대화하는 방안을 모색하였다. 대상모델로 기존의 퍼플루오로가스를 대체할 가능성이 제시된 COF_2 를 선정하였다.

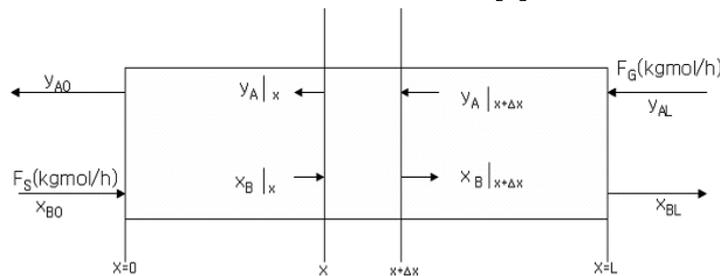
이론

CO를 비활성가스로 희석한 불소(F_2)와 접촉시키면 COF_2 가 형성되나 과도한 반응열에 의해 C-O bond가 분해되거나 재결합하면서 CF_4 , CO_2 , 탄소 등의 부산물이 다량 생성된다. 대신에 고온의 금속불화물(CoF_3 , AgF_2 등) 층진층과 접촉시키면 반응열이 반감하므로

부산물 생성을 억제할 수 있어 비교적 높은 수율로 COF_2 를 얻을 수 있다. 또, 반응에서 불소를 소모한 금속불화물은 고온에서 불소(F_2)와 접촉시키면 원래의 금속불화물 형태로 재생된다. 따라서 고체 불소화제를 이용하는 반응은 다음과 같이 불소화반응과 불소화제 재생을 결합시킨 이단계의 준연속식 방법으로 운전할 수 있다.



위 반응은 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 이뤄지나 이 경우에도 온도가 높을수록 C-O 결합의 열분해가 많이 진행되어 CF_4 , CO_2 등의 부산물이 생성되므로 COF_2 수율이 감소하는 경향이 있다. COF_2 수율변화와 온도분포 모사해석은 핵심인 불소화반응기에 대해서만 수행하였다. 전산모사 해석을 단순화하기 위하여 고체 불소화제와 기체 원료간의 반응이 *shrinking core model*을 따르는 것으로 가정하고[1], CoF_3 표면에서의 불소화반응속도는 매우 빠르고 반응생성물의 확산저항을 무시할 수 있으며 비활성화된 CoF_2 layer를 통한 원료의 확산이 전체 반응속도를 지배한다고 가정하였다[2]. 또한 반응기 내의 열전달이 원활하여 기상과 고상의 온도가 같다고 가정하여 에너지 수지식을 설정하고, Runge-Kutta-Gill 법으로 선형 연립미분방정식의 해를 구해 해석하였다[3].



여기서 x 는 반응기 내에서의 고체 불소화제 $\text{CoF}_3/\text{CoF}_2$ 의 이송방향을 따라 설정한 거리이며, y_A 는 기상 생성물의 COF_2 농도(몰분율), X_B 는 고상의 CoF_3 몰분율, F_G 는 원료 CO의 공급속도, F_S 는 $\text{CoF}_3/\text{CoF}_2$ 충전층의 이송속도를 나타낸다.

반응실험

직경 1"의 SUS316 관형반응기에 CoF_3 분말을 10g 충전하고, 불소화제 충전층의 온도를 변화시키면서 기체원료(CO)를 공급하여 반응온도에 따른 COF_2 합성수율 변화를 조사하였다. 또, 연속식 반응시스템에 적합하도록 제작한 수평 원통형 반응기(직경 3", 길이 80cm)에 내부부피의 반 정도 되게 CoF_3 를 충전하고 불소화반응 진행에 따른 반응기의 온도변화를 조사하였다. 반응 중 고체분말과 기체원료가 잘 접촉할 수 있도록 'ㄷ'형 paddle을 부착한 회전축을 돌려서 CoF_3 충전층을 저어주었다. CoF_3 가 불소화반응에 참여하면 점차 CoF_2 로 변하면서 활성이 감소하게 되는데, 이 때 반응이 활발하게 일어나고 있는 부분은 다른 부분에 비해 온도가 높게 나타난다. 따라서 반응기 축과

같은 수평방향을 따라 균일한 간격으로 열전쌍을 여러 개 설치하여 반응기의 온도분포를 측정하였다. 각 반응실험의 생성물은 Poraplot Q (1/4"x25m) 컬럼을 장착한 GC/MS (Hewlett Packard 5971A-MS/5890A-GC)와 TCD GC(Hewlett Packard 5890A)로 분석하였다.

결과 및 검토

반응온도에 따른 COF₂ 합성수율 변화 측정실험에서는 온도가 높아지면 CO의 전환율과 COF₂ 수율이 증가하나, 400 °C 정도로 높아지면 부산물인 CO₂의 생성이 증가하므로 350~400 °C 부근이 적절한 반응온도로 판단되었다.(표 1)

반응기의 온도변화 조사실험에서는 원료 CO가 공급되면 반응이 활발히 진행되고 있는 CoF₃ 부분은 비반응 층진층에 비해 100~110 °C 정도 상승하였다. 반응시간이 경과하면 온도가 상승하는 부분이 원료가 공급되는 입구측(#1)에서부터 원료흐름 방향을 따라 출구측으로 이동하고 이에 따라 전체적인 COF₂의 생성량도 감소해짐으로써 활성 CoF₃가 입구부터 출구쪽으로 점차 비활성 CoF₂로 변환됨을 알 수 있었다.(표 2)

기체원료 CO의 공급과 불소화제 CoF₃/CoF₂ 층진층의 이송을 상호 역방향으로 진행시킬 때 기상의 COF₂ 몰분율 y_A와 고상의 CoF₃ 몰분율 X_B의 분포를 전산모사하면 각각은 반응기 내 위치 x에 따라 단조롭게 비례하여 변화였다. 일정한 불소화제 이송속도에 대해 CO 공급속도가 0.4 kgmol/h 이하로 떨어지면 반응기 출구부분에서는 CO가 고갈되어 생성물의 몰분율 분포가 비선형적으로 변화였다.(그림 1) 반대로 일정한 CO 공급속도에 대해 불소화제의 이송속도가 8 kgmol/h 이상으로 높아지면 불소화제 주입구 근처에서는 활성 CoF₃가 과량 존재하여 원료 CO가 급격히 소비되므로 생성물 COF₂의 몰분율 분포가 비선형적으로 변화였다.(그림 2) 반응기의 냉각조건을 변화시키면 반응기 벽면의 열전달계수가 변하는데, 단열이면 온도가 급격히 증가하고 열전달계수가 10 kcal/m²h.K 보다 작아지면 과냉각되어 효과적인 반응이 진행되지 않게 되었다.(그림 3) 한편, 동일한 냉각조건에 대해 CO와 불소화제의 공급량을 늘리면 반응물들의 열용량이 증가하여 반응기 내의 온도변화가 완만해짐을 알 수 있었다.(그림 4) 본 실험결과는 고체 분말형 불소화제를 이용하여 퍼플루오로가스(CF₄, C₂F₆, C₃F₈, COF₂ 등)를 제조하는 불소화반응에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

표 1. 반응온도에 따른 생성물 조성 변화

생성물 조성 (GC area %)	반응온도				
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
미반응 CO	51.2	36.3	34.2	32.1	28.4
CF ₄	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
COF ₂	20.8	36.8	42.6	51.1	52.0
CO ₂	28.0	26.9	23.2	16.8	19.6

* CoF₃ 층진층 중앙부 온도상승: max. +8 °C

표 2. 반응시간 경과에 따른 생성물 조성 변화

생성물 조성 (GC area %)	온도가 상승하는 온도계 위치			
	#1	#2	#3	#4
미반응 CO	5.8	10.0	30.7	55.0
CF ₄	0.7	0.4	Trace	0.4
COF ₂	66.5	60.3	47.2	31.2
CO ₂	27.0	29.3	22.1	13.4

* 반응 전의 CoF₃ 충전층 온도: 250 °C

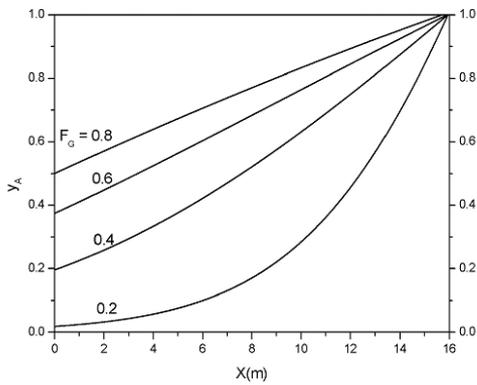


그림 1. F_G 변화에 따른 기상 생성물 COF₂ 몰분율 분포 변화

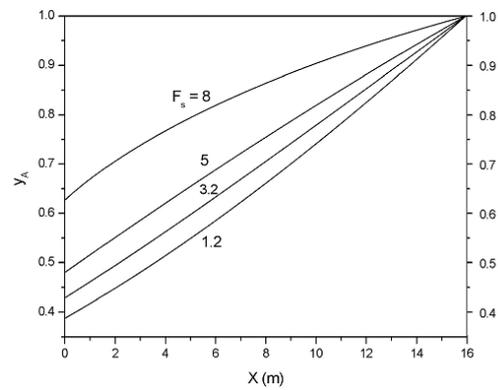


그림 2. F_S 변화에 따른 기상 생성물 COF₂ 몰분율 분포 변화

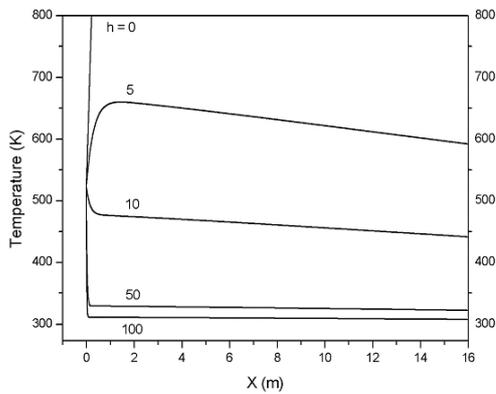


그림 3. 반응기 벽면에서의 열전달계수 변화에 따른 반응기 내 온도분포 변화
(F_G = 0.77 kgmol/h, F_S = 3.2 kgmol/h)

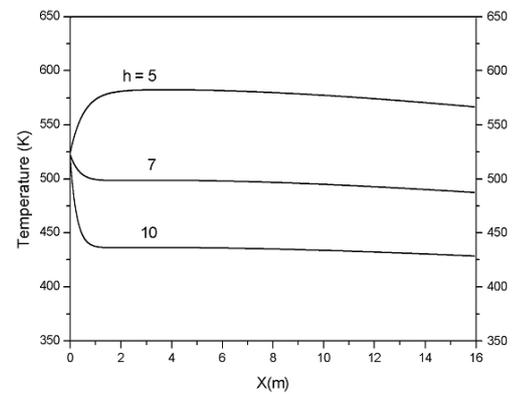


그림 4. 반응기 벽면에서의 열전달계수 변화에 따른 반응기 내 온도분포 변화.
(F_G = 1.0 kgmol/h, F_S = 5.0 kgmol/h)

참고 문헌

1. S. Yagi and D. Kunii, Chem. Eng. Sci., 19, 380 (1989).
2. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed., Wiley, New York, pp. 357 ~ 400 (1972).
3. C. F. Gerald and P. O. Wheatley, " Applied Numerical Analysis" , Addison-Wesley, Massachusetts, pp.403 ~ 412 (1994).