

## 고체 불소화제를 이용한 불소화반응시스템의 반응조건 최적화 모사해석

도진선, 권기현<sup>1</sup>, 전상훈<sup>1</sup>, 신치범<sup>1</sup>, 김홍곤\*<sup>2</sup>경원대학교 화학공학과, <sup>1</sup>아주대학교 화학공학과, <sup>2</sup>한국과학기술연구원 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 Kwon<sup>1</sup>, Sang-Hoon Jun<sup>1</sup>, Chi-Bum Shin<sup>1</sup>, Honggon Kim\*<sup>2</sup>

Kyungwon University, Dept. of chemical engineering,

<sup>1</sup>Ajuo University, Dept. of chemical engineering,<sup>2</sup>Korea Institute of Science and Technology, Reaction media research center

(hkim@kist.re.kr\*)

서론

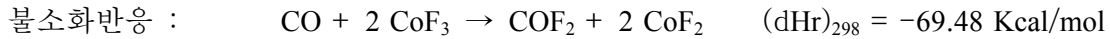
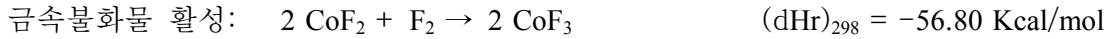
불소를 함유하는 화합물들은 불소에 의한 독특한 물성의 발현으로 기능성 고분자 소재, 계면활성제, 냉매, 세정제, 열매체, 식각제, 농약, 화장품, 의약품 원료 등 여러 분야에서 응용범위가 증가하고 있다. 이 중 반도체, LCD 제조의 식각제로 사용되는  $CF_4$ ,  $C_2F_6$  등의 퍼플루오로가스는 불소함량이 높으므로  $HF$ 보다 강력한 불소화제를 이용하여 제조하는 것이 유리하다. 그러나  $F_2$  가스를 사용하면 반응속도가 빠른 대신 많은 양의 반응열을 발생시키므로 온도조절이 어렵고 부산물 생성이 많다.  $CoF_3$ 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.

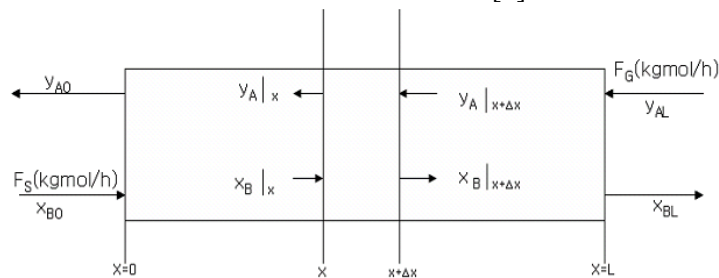
이론

$CO$ 를 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  $\text{COF}_2$ 를 얻을 수 있다. 또, 반응에서 불소를 소모한 금속불화물은 고온에서 불소( $\text{F}_2$ )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  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$  등의 부산물이 생성되므로  $\text{COF}_2$  수율이 감소하는 경향이 있다.  $\text{COF}_2$  수율변화와 온도분포 모사해석은 핵심인 불소화반응기에 대해서만 수행하였다. 전산모사 해석을 단순화하기 위하여 고체 불소화제와 기체 원료간의 반응이 *shrinking core model*을 따르는 것으로 가정하고[1],  $\text{CoF}_3$  표면에서의 불소화반응속도는 매우 빠르고 반응생성물의 확산저항을 무시할 수 있으며 비활성화된  $\text{CoF}_2$  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  $\text{COF}_2$  농도(몰분율),  $x_B$ 는 고상의  $\text{CoF}_3$  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  $\text{CoF}_3$  분말을 10g 충전하고, 불소화제 충전층의 온도를 변화시키면서 기체원료(CO)를 공급하여 반응온도에 따른  $\text{COF}_2$  합성수율 변화를 조사하였다. 또, 연속식 반응시스템에 적합하도록 제작한 수평 원통형 반응기(직경 3", 길이 80cm)에 내부부피의 반 정도 되게  $\text{CoF}_3$ 를 충전하고 불소화반응 진행에 따른 반응기의 온도변화를 조사하였다. 반응 중 고체분말과 기체원료가 잘 접촉할 수 있도록 'ㄷ'형 paddle을 부착한 회전축을 돌려서  $\text{CoF}_3$  충전층을 저어주었다.  $\text{CoF}_3$ 가 불소화반응에 참여하면 점차  $\text{CoF}_2$ 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 COF<sub>2</sub> 합성수율 변화 측정실험에서는 온도가 높아지면 CO의 전환율과 COF<sub>2</sub> 수율이 증가하나, 400 °C 정도로 높아지면 부산물인 CO<sub>2</sub>의 생성이 증가하므로 350~400 °C 부근이 적절한 반응온도로 판단되었다.(표 1)

반응기의 온도변화 조사실험에서는 원료 CO가 공급되면 반응이 활발히 진행되고 있는 CoF<sub>3</sub> 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 COF<sub>2</sub>의 생성량도 감소해짐으로써 활성 CoF<sub>3</sub>가 입구부터 출구쪽으로 점차 비활성 CoF<sub>2</sub>로 변환됨을 알 수 있었다.(표 2)

기체원료 CO의 공급과 불소화제 CoF<sub>3</sub>/CoF<sub>2</sub> 층진층의 이송을 상호 역방향으로 진행시킬 때 기상의 COF<sub>2</sub> 몰분율 y<sub>A</sub>와 고상의 CoF<sub>3</sub> 몰분율 X<sub>B</sub>의 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 CoF<sub>3</sub>가 과량 존재하여 원료 CO가 급격히 소비되므로 생성물 COF<sub>2</sub>의 몰분율 분포가 비선형적으로 변화였다.(그림 2) 반응기의 냉각조건을 변화시키면 반응기 벽면의 열전달계수가 변하는데, 단열이면 온도가 급격히 증가하고 열전달계수가 10 kcal/m<sup>2</sup>h.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(CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, COF<sub>2</sub> 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 <sub>4</sub>	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
COF <sub>2</sub>	<b>20.8</b>	<b>36.8</b>	<b>42.6</b>	<b>51.1</b>	<b>52.0</b>
CO <sub>2</sub>	28.0	26.9	23.2	16.8	19.6

\* CoF<sub>3</sub> 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 <sub>4</sub>	0.7	0.4	Trace	0.4
COF <sub>2</sub>	<b>66.5</b>	<b>60.3</b>	<b>47.2</b>	<b>31.2</b>
CO <sub>2</sub>	27.0	29.3	22.1	13.4

\* 반응 전의 CoF<sub>3</sub> 충전층 온도: 250 °C

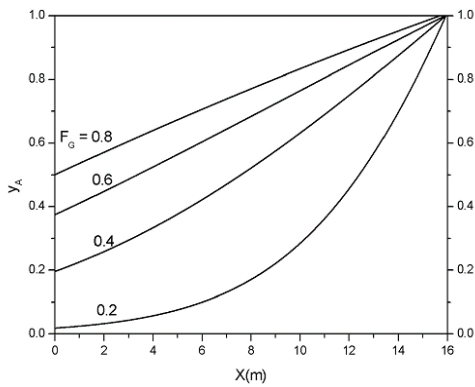


그림 1. F<sub>G</sub> 변화에 따른 기상 생성물 COF<sub>2</sub> 몰분율 분포 변화

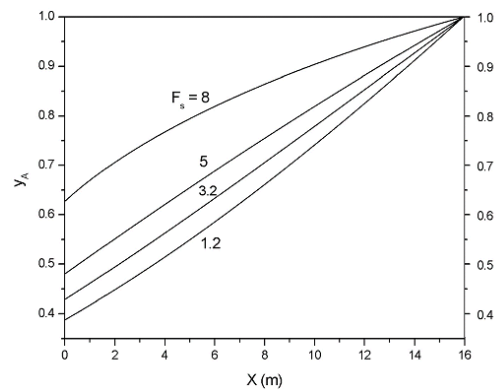


그림 2. F<sub>S</sub> 변화에 따른 기상 생성물 COF<sub>2</sub> 몰분율 분포 변화

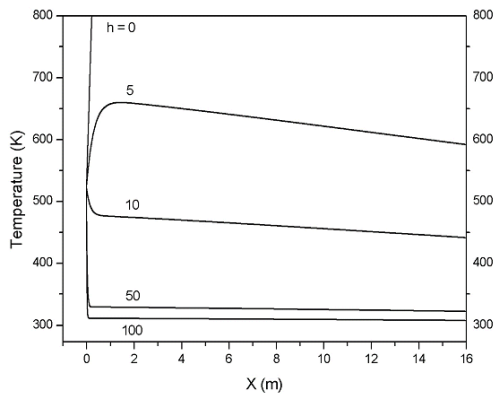


그림 3. 반응기 벽면에서의 열전달계수 변화에 따른 반응기 내 온도분포 변화  
(F<sub>G</sub> = 0.77 kgmol/h, F<sub>S</sub> = 3.2 kgmol/h)

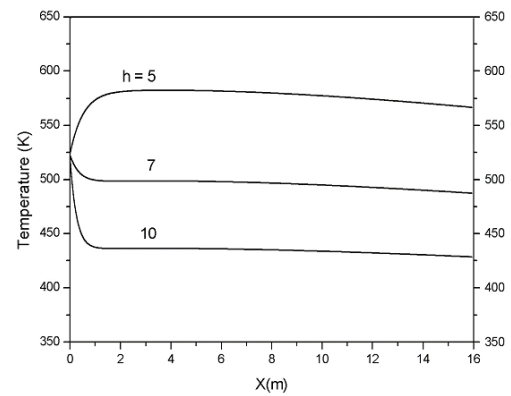


그림 4. 반응기 벽면에서의 열전달계수 변화에 따른 반응기 내 온도분포 변화.  
(F<sub>G</sub> = 1.0 kgmol/h, F<sub>S</sub> = 5.0 kgmol/h)

**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).