

관형반응기에서의 CHClF_2 의 열분해에 관한 연구

박건유 · 박태기 · 정문조
 한국과학기술원 공정개발연구실
 (1983년 6월 23일 접수)

A Kinetic Study of the Pyrolysis of CHClF_2 in a Tubular Reactor

Kun-You Park, Tae-Ki Park and Moon-Jo Chung
 Process Design and Development Laboratory,
 Korea advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea
 (Received; June 23, 1983)

요 약

상용공장에서 사용되는 관형반응기를 사용하여 CHClF_2 의 열분해 반응에 대한 반응속도론적 연구를 하였다. CHClF_2 는 열분해 반응에 의하여 C_2F_4 와 HCl 을 생성하며 C_2F_4 는 polytetrafluoroethylene의 단량체로서 사용되고 있다.

반응이 층류구간에서 진행되므로 반응기 내부에 온도 및 속도의 구배가 존재하며 반경방향의 온도 구배를 측정된 결과 2차 곡선과 잘 일치함을 알 수 있었다. 각 반응조건하에서 얻어진 전환율과 온도 및 속도구배를 사용하고 확산 및 가역반응을 고려하여 활성화 에너지와 Arrhenius 상수를 계산하였으며 계산과정에서 computer를 사용하였다.

계산결과

$$r_A = k_1[\text{CHClF}_2] - k_2[\text{CF}_2\cdot][\text{HCl}]$$

$$(k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}, k_2 = A_2 e^{-E_2/RT})$$

로 표시되는 반응속도식에서

$$E_1 = 48,951 \text{ cal/mole}$$

$$A_1 = 0.3358 \times 10^{15} / \text{sec}$$

$$E_2 = 5,117 \text{ cal/mole}$$

$$A_2 = 0.1452 \times 10^{14} \text{ cm}^3 / \text{mole} \cdot \text{sec}$$

의 값을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Kinetic study has been made on the pyrolysis of CHClF_2 using a tubular reactor of a commercial plant scale under the commercial plant conditions. CHClF_2 is decomposed to HCl and C_2F_4 , which is used as a monomer of polytetrafluoroethylene.

The pyrolysis proceeds in the laminar flow range, so temperature and velocity gradient exist in the reactor.

The activation energies and Arrhenius constants were calculated by computer. Temperature gradient, velocity gradient, diffusion and reversibility of the reactions were considered in the calculation.

The parameters were found to be

$$E_1 = 48,951 \text{ cal/mole}, A_1 = 0.3358 \times 10^{15}/\text{sec},$$

$$E_2 = 5,117 \text{ cal/mole}, A_2 = 0.1542 \times 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mole} \cdot \text{sec}$$

in the following overall rate equation, where

$$k_1 = A_1 \text{Exp}(-E_1/RT), k_2 = A_2 \text{Exp}(-E_2/RT) \cdot$$

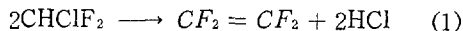
$$\gamma_A = k_1 [\text{CHClF}_2] - k_2 [\text{CF}_2:] [\text{HCl}]$$

1. 서 론

Polytetrafluoroethylene(PTFE)는 "Teflon"이라는 상품명으로 알려져 있으며 우수한 내열성, 내약품성 및 독특한 물리적 성질에 의하여 광범위한 용도로 사용되고 있는 합성수지이다. PTFE의 단량체인 tetrafluoroethylene(TFE)의 제조에는 chlorodifluoromethane(CHClF_2)을 열분해 하는 방법이 공업적으로 사용되고 있다.

한국과학기술원에서는 1978년부터 PTFE 제조에 대한 연구를 시작하여 pilot plant 단계를 거쳐 현재 상용공장의 예비 기본설계가 완료된 상태에 있다.

CHClF_2 의 열분해 반응은(1)과 같이 밝혀져 있다.



$$\Delta H = 30.5 \text{ kcal/mole}$$

$$\log K = 6.578 - 666/T(^{\circ}\text{K})$$

이 반응에 대하여 Gozzo¹⁾, Panshin²⁾, Edwards³⁾, Barnes⁴⁾, 久住⁵⁾들이 등온상태로 반응을 단순화시켜서 반응속도론적 연구를 하였으나, 이들이 발표한 활성화에너지와 Arrhenius 상수는 Table 1에서와 같이 서로 차이를 보이고 있어,

$$\gamma_A = k_1 [\text{CHClF}_2] - k_2 [\text{CF}_2:] [\text{HCl}]$$

$$(k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}, k_2 = A_2 e^{-E_2/RT})$$

로 표시되는 반응속도식에서 반응속도에 가장 큰 영향을 주는 반응속도상수 k_1 의 값이 Table 2에서와 같이 발표자간에 비교적 큰 차이를 나타내고 있다. 따라서 실제의 TFE 제조과정에 적용되는 반응속도상수를 선정하기가 어려운 상태이므로, 실제의 반응장치를 사용하여 실제의 반응조건과 유사한 구간에서, 반응속도상수를 구하기 위한 실험을 수행하였다.

상용공장에서는 관형반응기를 사용하여 총류 구간에서 전환율 25% 내외의 비교적 높은 상태로 반응이 진행된다. 본 연구는 상용공장에서

Table 1. Activation Energy (E_1) & Arrhenius Constant(A_1) in the Pyrolysis of CHClF_2 .

	Gozzo ¹⁾	Panshin ²⁾	Edwards ³⁾	Barnes ⁴⁾	久住 ⁵⁾
$E_1(\text{cal/mole})$	51,440	55,000	55,790	52,800	46,700
$A_1(\text{sec}^{-1})$	$10^{12.36}$	$10^{13.26}$	$10^{13.84}$	$10^{12.60}$	$10^{9.82}$

Table 2. Specific Reaction-rate Constant (k_1) at 700°C & 800°C

Temperature (°C)	Gozzo ¹⁾	Panshin ²⁾	Edwards ³⁾	Barnes ⁴⁾	久住 ⁵⁾
700	6.51	8.04	20.3	5.49	0.214
800	77.6	113.9	299.0	69.9	2.03

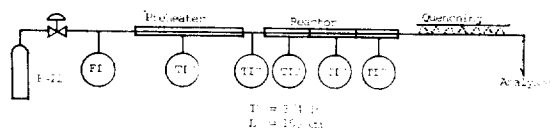
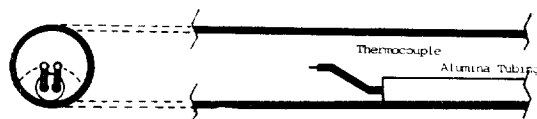
unit : sec^{-1}

직접 사용되는 반응기를 이용하여 수행한 반응 속도론적 연구이며, 축방향 및 반경방향으로 온도 및 속도의 구배가 상당히 존재하는 상태에서 확산을 고려한 가역반응을 상정한 후 적당한 가정하에서 computer를 사용하여 반응을 분석하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같으며 Matheson사 제품인 mass flow meter를 사용하여 $\text{CHClF}_2(\text{F}-22)$ 의 유량을 0.8, 1.0, 1.3 및 1.5 SCFM으로 유지시키며 공급하였다. 계측기의 계측눈금 관계로 실험의 편의상 미터법 단위가 아닌 SCFM 단위로 유량을 조절하였다. CHClF_2 를 380~400°C로 예열한 후 반응기 외벽온도를 각각의 유량조건에 대하여 680°C, 700°C 및 740°C로 유지시키며 열분해를 실시하였다. 이때 예열기에서의 반응은 무시할 수 있었다. 열분해된 혼합가스는 급냉시킨 후 물에 통과시켜 HCl을 흡수시켰으며 흡수된 HCl을 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 전환율을 측정하였다.

$Re = 380 \sim 730$ 인 층류 구간에서 반응이 진행되므로 반응기 내부에 온도 및 속도의 구배가 존재한다. 반응기 내부의 온도구배를 측정하기 위하여 반응기 내부에 Fig. 2와 같이 alumina tubing으로 보호된 thermocouple을 집어 넣고 좌우로 회전시키고 전후로 이동시켜 반경방향 및

**Fig. 1.** Experimental Apparatus**Fig. 2.** Measuring Method for Internal Temperature Profile

축방향의 온도분포를 측정하였다. 측정조작으로 인한 내부온도의 변동을 방지하기 위하여 반응기 외벽의 온도가 정상상태에 도달한 후 출구로부터 입구쪽으로 진행하며 온도를 측정하였다.

온도측정에 있어서 열분해반응으로 생성된 HCl에 의하여 thermocouple이 심하게 부식되어 측정조작의 계속적인 진행이 곤란하였다. 열전달에 중요한 인자로 작용하는 C_p/k (heat capacity/thermal conductivity) 값이 측정온도 범위에서 CHClF_2 와 유사한 질소를 사용하여 측정된 온도분포와 부분적으로 측정된 CHClF_2 의 온도분포를 비교한 결과 Fig. 3과 같이 비교적 잘 일치하였다. 따라서 질소를 사용하여 측정한 온도분포를 부분적으로 보정하여 사용하였다.

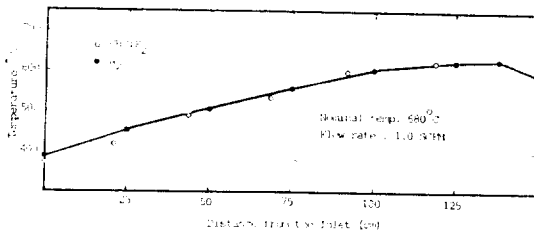


Fig. 3. Axial Temperature Profile of CHClF_2 & N_2 in the Reactor

3. 실험 결과

실험결과 축방향의 온도분포는 입구로부터의 거리에 대해 직선에 가까운 온도증가를 나타내고 있으며, 반경방향으로는 중심부를 꼭지점으로 하는 포물선분포를 나타냄을 알 수 있었다. 유량이 1.5 SCFM의 경우는 측정치의 재현성이 없어 결과에서 제외시켰다.

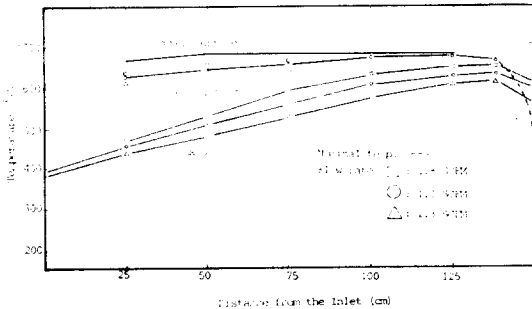


Fig. 4. Axial Temperature Profile in the Reactor

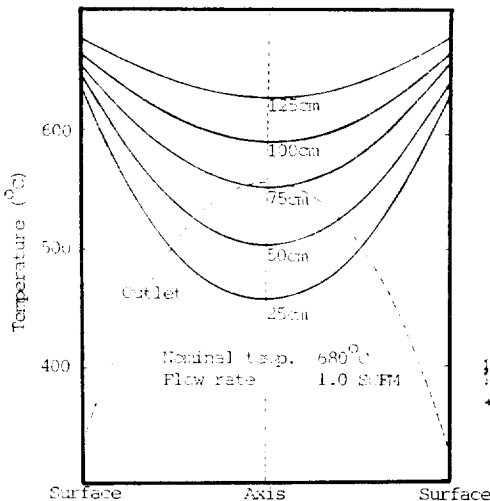


Fig. 5. Radial Temperature Profile in the Reactor

Table 3. Experimental Results

Nominal Temp. (°C)	Flow Rate (SCFM)	Conversion (%)	Equilibrium Conversion (%)
680	1.3	19.8	56.7
	1.0	25.4	
	0.8	30.2	
700	1.3	27.6	60.3
	1.0	34.5	
	0.8	39.9	
740	1.3	46.3	66.5
	1.0	54.5	
	0.8	60.2	

각 조건하에서 전환율의 측정결과는 Table 3과 같다.

CHClF_2 의 열분해반응이 흡열반응인 관계로 온도의 상승에 따라 전환율이 증가하는 현상이 뚜렷하게 나타나고 있으며, 반응기 외벽온도가 740°C, 유속이 0.8 SCFM인 경우 열역학적으로 계산한 반응평형상태의 전환율인 66.5%에 매우 근접한 60.2%의 전환율을 보이고 있다.

4. 반응기 해석

1) 물질 수지

$z_j < z < z_j + \Delta z$, $r_n < r < r_n + \Delta r$ 구간의 물질수지를 취하면 정상상태에서 CHClF_2 에 대하여 z 방향의 물질이동 + r 방향의 물질이동 + 반응에 의한 물질이동 = 0

와 같은 물질수지식을 세울 수 있다.

확산에 의한 CHClF_2 의 이동을

$$g_r = -D_r \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2)$$

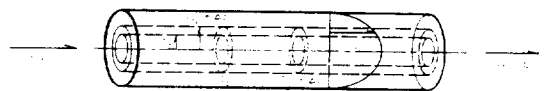


Fig. 6. Laminar flow Tubular Reactor

$$g_z = -D_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3)$$

(g_r, g_z ; 반경 및 축방향으로 확산에 의해 이동하는 CHClF_2 의 양
 D_r, D_z ; 반경 및 축방향의 확산계수
 C ; CHClF_2 의 농도

로 하면 다음과 같은 관계가 성립한다.

(z 방향의 물질이동)

$$\int_{r_n}^{r_{n+dr}} [(Cu2\pi r + g_z 2\pi r)|_{z_j, r} - (Cu2\pi r + g_z 2\pi r)|_{z_j+dz, r}] dr \quad (4)$$

(r 방향의 물질이동)

$$\int_{z_j}^{z_j+dz} [gr2\pi r|_{r_{n+2}} - gr2\pi r|_{r_{n+dr, 2}}] dz \quad (5)$$

(반응에 의한 물질이동)

$$- \int_{r_n}^{r_{n+dr}} \int_{z_j}^{z_j+dz} \gamma_A 2\pi r dz dr \quad (6)$$

위의 관계에 의하여 (7)식과 같은 편미분 방정식을 얻을 수 있다.

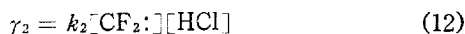
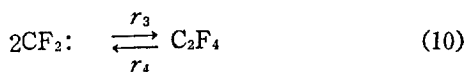
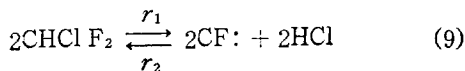
$$D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + D_r \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{D_r}{r} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\partial(C \cdot u)}{\partial z} - \gamma_A = 0 \quad (7)$$

z 방향의 diffusion에 의한 물질이동은 유속에 의한 물질이동에 비하여 무시할 수 있으므로 (7)식은 (8)식과 같이 정리된다.

$$D_r \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{D_r}{r} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\partial(C \cdot u)}{\partial z} - \gamma_A = 0 \quad (8)$$

2) 반응속도 (γ_A)

CHClF_2 의 열분해반응은 다음과 같이 단계적으로 진행되는 것으로 밝혀져 있다.³⁾



반응의 유효속도계를 첫단계인 분해반응으로 가

정하면

$$\gamma_A = \gamma_1 - \gamma_2 = k_1[\text{CHClF}_2] - k_2[\text{CF}_2][\text{HCl}] \quad (15)$$

반응온도 구간에서 $\gamma_3 \gg \gamma_4$ 이므로 CF_2 의 결합반응은 비가역반응으로 간주할 수 있으므로^{1), 3), 4)}

$$\gamma_A = \gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_3 \quad (16)$$

(11)~(16)식에서

$$[\text{CF}_2] = \frac{-k_2[\text{HCl}] + \{(k_2[\text{HCl}])^2 + 4k_1k_2[\text{CHClF}_2]\}^{\frac{1}{2}}}{2k_3} \quad (17)$$

전환율을 x 라 하고 $[\text{CF}_2]$ 가 충분히 작게 유지된다고 가정하면

$$[\text{CHClF}_2] = C = C_0 \frac{1-x}{1+\frac{1}{2}x} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (18)$$

$$[\text{HCl}] = C_0 \frac{x}{1+\frac{1}{2}x} \cdot \frac{T_0}{T} = \frac{2}{3} \left(\frac{C_0 T_0}{T} - C \right) \quad (19)$$

(C_0 ; CHClF_2 의 초기농도
 T_0 ; 초기온도
 T ; 반응온도

$$3) D_r \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{D_r}{r} \frac{\partial C}{\partial r}$$

$n=0 \quad C_{n-1} \quad C_n \quad C_{n+1} \quad n=N$
 $\left| \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \right|$
 $r=0 \quad \quad \quad r=nh \quad \quad \quad r=R$

반응기를 반경방향으로 $\Delta r = h = \frac{R}{N}$ 인 등간격으로 분할하면

$$f(D) = D_r \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{D_r}{r} \frac{\partial C}{\partial r}$$

은 다음과 같이 표시된다.¹⁶⁾

($n=1 \sim N-1$)의 구간

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{1}{h} \left(\frac{C_{n+1} - C_n}{h} - \frac{C_n - C_{n-1}}{h} \right) = \frac{1}{h^2} (C_{n+1} - 2C_n + C_{n-1}) \quad (20)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{nh} \left(\frac{C_{n+1} - C_{n-1}}{2h} \right) = \frac{1}{2nh^2} (C_{n+1} - C_{n-1}) \quad (21)$$

$$\therefore f(D) = \frac{D_r}{h^2} \left[\left(1 + \frac{1}{2n}\right) C_{n+1} - 2C_n + \left(1 - \frac{1}{2n}\right) C_{n-1} \right] \quad (22)$$

(n = 0)

$$r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \text{ 이므로 } C_{-1} = C_1$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}$$

$$= 2 \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{2}{h^2} (C_1 - 2C_0 + C_{-1})$$

$$= \frac{4}{h^2} (C_1 - C_0) \quad (23)$$

$$\therefore f(D) = \frac{4D_r}{h^2} (C_1 - C_0) \quad (24)$$

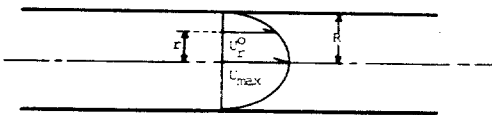
(n = N)

r = R 인 내벽면을 통한 확산은 없으므로

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0. \text{ 따라서 } C_{N-1} = C_{N+1} \text{ 로 가정하면}$$

$$f(D) = \frac{2D_r}{h^2} (C_{N-1} - C_N) \quad (25)$$

4) $\frac{\partial}{\partial z} (C \cdot u)$



층류의 특성인

$$u_r = u_{\max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \text{에서} \quad (26)$$

$$u = u_r \left(1 + \frac{1}{2} x \frac{T}{T_0}\right) \quad (27)$$

로 가정하면

$$\frac{\partial}{\partial z} (C \cdot u) = u \frac{\partial C}{\partial z} + C \frac{\partial u}{\partial z} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{u_0 T}{T_0} \left(1 + \frac{1}{2} x\right) \right] \\ &= \frac{u_0}{T_0} \left[\left(1 + \frac{1}{2} x\right) \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{T}{2} \frac{\partial x}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{C_0 T_0}{T} - C \right) / \left(\frac{C_0 T_0}{T} + \frac{C}{2} \right) \right] \\ &= A \left(\frac{C}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\text{단 } A = \frac{-3C_0 T_0}{2T} / \left(\frac{C_0 T_0}{T} + \frac{C}{2} \right)^2$$

로 되므로

$$\frac{\partial}{\partial z} (C \cdot u) = B \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{BC}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (31)$$

$$\text{단 } B = \left(1 + \frac{1}{2} x + \frac{AC}{2}\right) \frac{u_0 T}{T_0}$$

로 되어 (8)식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{f(D) - \frac{BC}{T} \frac{\partial T}{\partial z} - \gamma A}{B} \quad (32)$$

5) Diffusivity

A, B 2 성분계의 확산계수 D_{AB} 및 다성분계에서 성분 A의 확산계수 D_{vA} 는 다음과 같이 표시된다.¹⁷⁾

$$D_{AB} = \frac{GT^{2.3} \sqrt{1/M_A + 1/M_B}}{r_{AB}^2 I_D} \quad (33)$$

$$D_{vA} = \frac{1 - y_A}{y_B/D_{AB} + y_C/D_{AC} + \dots} \quad (34)$$

반응기 내부를 CHClF_2 , C_2F_4 , HCl 의 3 성분계로 보고 전환율이 0.01인 경우와 0.3인 경우의 D_{vA} 를 비교하면, 온도가 875°K인 경우 각각 0.4921 및 0.4922로 전환율에 따른 확산계수의 변화를 무시할 수 있으므로 확산계수를 온도만의 함수로 간주할 수 있다.

따라서

$$D_{vA} = 0.492 (T/873)^{3/2} \quad (35)$$

로 표시할 수 있다.

6) 농도의 보정

정상상태에서 온도차에 의하여 발생한 농도구배는 확산에 미치는 영향이 무시될 수 있다고 가정하여, 확산에 의한 물질이동 계산시 각 농도 C_n' 은 다음과 같이 보정하였다.

$$\begin{aligned} C_n' &= C_n \frac{T_n}{T_m} \\ \left(T_m &= \frac{T_0 + T_N}{2} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

7) C_N

$r = R$ 인 반응기 내벽에서 $u = 0$ 이므로 C_N 의 계산에는 식(32)를 적용시키지 못하고 별도로 C_N 를 계산하여야 한다.

식(15)와 (16)에서

$$\left(\frac{k_1[\text{CHClF}_2] - \gamma_A}{k_2[\text{HCl}]} \right)^2 k_3 - \gamma_A = 0 \quad (37)$$

$u = 0$ 이므로 식(8), 식(25)에서

$$f(D) = \frac{2D_r}{h^2} (C_{N-1} - C_N) = \gamma_A \quad (38)$$

식(37), (38)에서

$$[\text{HCl}] = \frac{2}{3} \left(\frac{C_0 T_0}{T} - C \right) \quad (39)$$

의 관계를 이용하여 $[\text{HCl}]$, γ_A 를 소거하면 다음과 같이 C_N 에 대한 3차방정식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} C_N^3(FT) + C_N^2[k_3(k_1 + BT)^2 - F(C_{N-1} \\ - 2AT)] + C_N[F(A^2T + 2AC_{N-1}) \\ - 2k_3BC_{N-1}(k_1 + BT)] + k_3B^2C_{N-1}^2 \\ - FA^2C_{N-1} = 0 \end{aligned} \quad (40)$$

$$\left(A = \frac{T_0 C_0}{T}, B = \frac{2D_r}{h^2}, F = \frac{4}{9} B k_2^2, \right. \\ \left. T = T_N/T_m, T_m = \frac{T_0 + T_N}{2} \right)$$

8) Computer 계산을 위한 Flow Diagram

Fig. 7과 같은 Flow diagram에 의하여 활

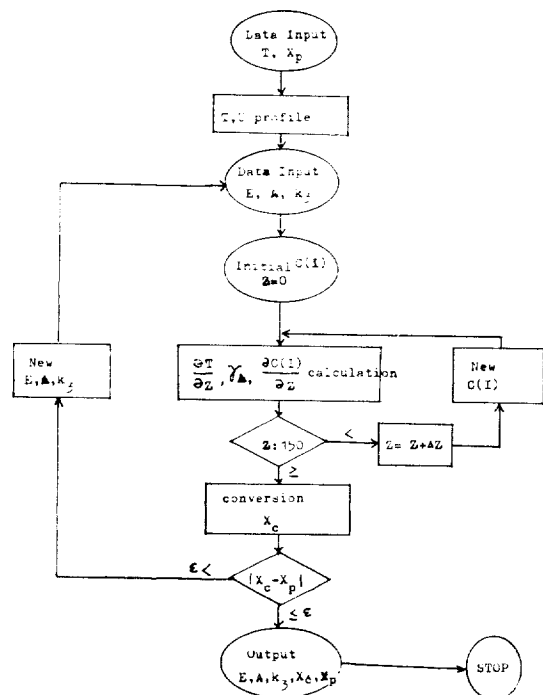


Fig. 7. Flow Diagram for the Computer Calculation of Parameters

성화에너지(E), Arrhenius 상수(A)를 계산하였다. 각 반응조건에서의 실험에 의한 전환율(X_p)과 계산으로 구한 활성화에너지 및 Arrhenius 상수에 의하여 계산된 전환율(X_c)과의 사이에서 최최자승법에 의한 반복계산으로 각 parameter를 구하였다.

9) 계산결과

임의의 초기치를 입력하여 computer 계산결과 Table 4와 같은 parameter들의 값을 얻을 수 있었다.

Table 4. Calculated Values of Parameters

E_1	48,951 cal·mole ⁻¹
E_2	5,117 cal·mole ⁻¹
A_1	0.3358×10 ¹⁵ sec ⁻¹
A_2	0.1452×10 ¹⁴ cm ³ ·mole ⁻¹ ·sec ⁻¹
k_3	0.1651×10 ¹³ cm ³ ·mole ⁻¹ ·sec ⁻¹

E_1 : Activation energy in the decomposition of CHClF_2

E_2 : Activation energy in the reverse reaction of the decomposition of CHClF_2

A_1 : Arrhenius constant in the decomposition of CHClF_2

A_2 : Arrhenius constant in the reverse reaction of the decomposition of CHClF_2

k_3 : Specific reaction rate of the combination of CF_2 radicals to C_2F_4

5. 검토 및 결론

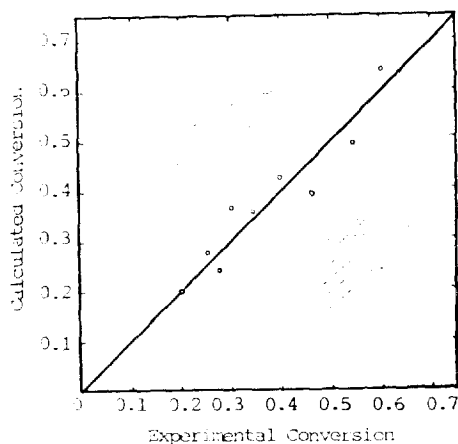
실험결과로 얻은 전환율과 계산으로 구한 parameter를 사용하여 계산한 전환율을 비교한 결과 Table 5 및 Fig. 8에서와 같이 비교적 잘 일치하였다.

문헌들에 발표된 값들과 비교해 볼 때, 활성화에너지 E_1 은 대부분 50,000 cal/mole 이상으로 발표되고 있으나 본 연구결과 그보다 다소 낮은 48,951 cal/mole로 나타났으며, 반면에 Arrhenius 상수 A_1 은 문헌에 발표된 10^{12~14}/sec보다 다소 높은 10^{14.53}/sec으로 나타나, 이들을 사용하여 구한 반응속도상수는 700°C에서 $k_1 = 3,388/\text{sec}$ 라는 큰 값으로 나타났다. 한편 본 반응모형을 온도 및 속도구배가 없는 단순한 등온

Table 5. Comparison of the Experimental Conversion with the Calculated Conversion

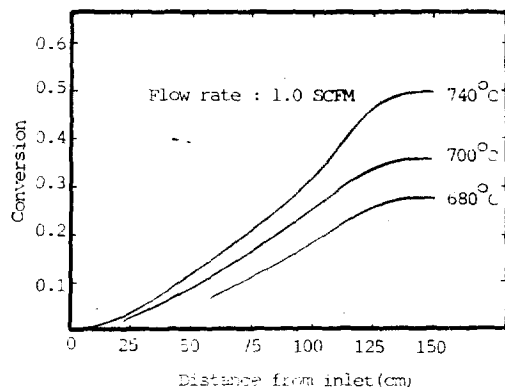
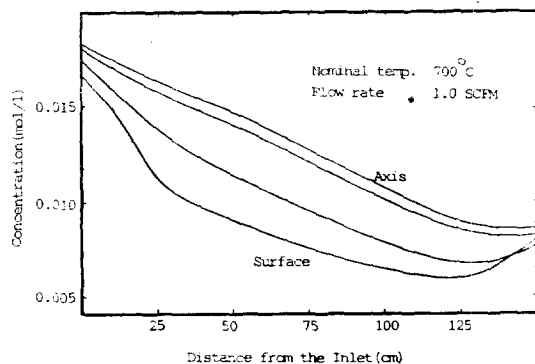
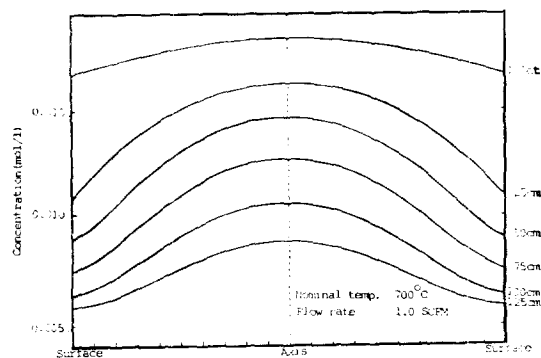
Operating Condition		Experimental Conversion	Calculated Conversion
Nominal Temp. (°C)	Flow Rate (SCFM)		
680	0.8	0.302	0.368
	1.0	0.254	0.277
	1.3	0.198	0.201
700	0.8	0.399	0.427
	1.0	0.345	0.358
	1.3	0.276	0.238
740	0.8	0.602	0.642
	1.0	0.545	0.495
	1.3	0.463	0.391

반응으로 간주하고, 반응온도를 정상상태에서의 반응기 외벽온도와 같다고 가정하여 반응속도상수를 구하면, 700°C에서 $k_1 = 0.75/\text{sec}$ 의 매우 낮은 값을 보여 온도 및 속도의 구배에 대한 고려가 매우 중요함을 확인할 수 있었다.

**Fig. 8.** Experimental Conversion vs. Calculated Conversion

반응의 진행상태를 computer로 계산하여 Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 9는 반응이 진행됨에 따라 증가하는 전환율을 축방향으로 도시한 것이며, 출구에 가까워짐에 따라 출구 뒷쪽의 급냉조작의 영향으로

**Fig. 9.** Conversion of CHClF_2 vs. Axial Distance**Fig. 10.** Concentration of CHClF_2 vs. Axial Distance**Fig. 11.** Concentration of CHClF_2 vs. Radial Distance

온도가 저하되어 반응의 진행이 정지되는 현상을 나타내고 있다.

Fig. 10은 반응의 진행에 따라 감소되는 CHClF_2 의 농도를 반응기의 축방향으로 도시한 것으로 아래쪽 곡선은 내벽면, 윗쪽 곡선은 중

심부의 농도를 나타낸다. 출구쪽에서는 급냉조작의 영향으로 온도가 저하되고 반응의 진행이 정지됨에 따라 농도의 감소가 정지되고 있으며, 내벽면에서는 온도의 급격한 저하로 기체의 부피가 크게 감소됨에 따라 농도가 증가하는 현상을 나타내고 있다.

Fig. 11은 반응의 진행에 따라 감소되는 CHClF_2 의 농도를 반경방향으로 도시한 것으로 위쪽의 곡선이 입구쪽의 농도를 나타내고 아래쪽으로 가면서 출구쪽의 농도를 나타내고 있다.

결과에 대한 검토로서 다음과 같은 점을 고려한 연구가 보완되어야 할 것으로 판단된다.

내부온도 측정에 있어서, 직접 thermocouple에 전달되는 복사열에 의한 측정오차와, thermocouple 위에서 반응이 일어날 경우 반응열에 의하여 발생하는 측정오차에 대한 고려가 필요하며 직접 CHClF_2 를 사용하여 온도를 측정하는 방법이 연구되어야 할 것이다. 또한 일부 생성되는 HF와 각종 부반응생성물의 영향이 전환율 측정 및 반응기구 분석에 고려되어야 할 것이며, 반응기 표면의 상태가 반응에 미치는 영향에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 판단된다.

Nomenclature

A_1, A_2	Arrhenius constant
C	Concentration of CHClF_2 (mole·cm ⁻³)
C_n	Concentration of CHClF_2 at the nth section (mole·cm ⁻³)
C_n'	Concentration of CHClF_2 at the nth section, temperature compensated (mole·cm ⁻³)
C_p	Heat capacity at constant pressure (cal·g ⁻¹ ·K ⁻¹)
E_1, E_2	Activation energy (cal·mole ⁻¹)
ΔH	Heat of reaction (cal·mole ⁻¹)
k	Thermal conductivity (cal·cm ⁻¹ ·sec ⁻¹ ·K ⁻¹)
k_1, k_2, k_3, k_4	Specific reaction-rate constant
K	Equilibrium constant.
N_{Re}	Reynolds number

r	Radial distance from axis (cm)
R	Radius of the tubular reactor (cm)
SCFM	Standard cubic feet per minute (ft ³ ·min ⁻¹ at standard state)
T	temperature (K)
T_n	Temperature at the nth section (K)
T_N	Temperature at the well (K)
T_m	Mean temperature (K)
T_0	Temperature at the axis (K)
u	Velocity of gas stream (cm·sec ⁻¹)
u_{max}	Maximum velocity of gas stream in laminar flow (cm·sec ⁻¹)
u_0^*	Velocity of gas stream in laminar flow without any reaction and temperature change (cm·sec ⁻¹)
z	Axial distance from inlet (cm)
D_r, D_z	Diffusivity of CHClF_2 in radial and axial direction, respectively (cm ² ·sec ⁻¹)
g_r, g_z	Molecules transferred by diffusion in radial and axial direction, respectively (mole·cm ⁻² ·sec ⁻¹)
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$	Reaction rate (mole·cm ⁻³ ·sec ⁻¹)
γ_A	Overall reaction rate (mole·cm ⁻³ ·sec ⁻¹)
$[\text{CHClF}_2]$	concentration of CHClF_2 (mole·cm ⁻³)

REFERENCES

1. F. Gozzo and C.R. Patrick, Tetrahedron, **22**(1966), 3329.
2. Yu. A. Panshin, Russ. J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), **40**(1966), 1197.
3. John W. Edwards, Ind. Eng. Chem. Fund., **4**(1965), 396.
4. G.R. Barnes and R.A. Cox and R.F. Simmons, J. Chem. Soc. (B), (1971), 1176.
5. 久住眞, 日本化学會誌, **10**(1978), 1406.
6. J.D. Park et al, Ind. Eng. Chem., **39**(1947), 354.
7. Gordon D. Towell and Joseph J. Martin, AIChE, **7**(1961), 693.
8. Gilbert F. Froment and Kenneth B. Bischoff, "Chem. Reactor Analysis and Design," John Wiley, New York, 1979, p. 399.

9. G. Froment and H. Pijke and G. Goethals, Chem. Eng. Science, **13**(1961), 173.
10. L.A. Errede, J. Org. Chem., **27**(1962), 3425.
11. Peter Gray and C. Parkinson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1**, **70**, (1974), 560.
12. H. Rotzsche, Z. Anal. Chem., **175**(1960), 338.
13. 高本二郎, 高壓 Gas, **13**(1976), 447.
14. E.H. Lee and G.D. Oliver, I & EC, **51**(1959), 1351.
15. R.M. Joshi, J. Macromol Sci.-Chem., **A8**(5)(1974), 861.
16. L. Lapidus, "Digital Computation for Chem. Engineers," 壯元出版社, Taipei, 1962.
17. J.H. Perry, "Chem. Engineers' Handbook," McGraw-Hill, Inc., 1963, pp. 14-19.