

## 유동층 반응기를 이용한 Isophthalonitrile로부터 Tetrachloroisophthalonitrile의 합성에 관한 연구

임병규 · 주동표 · 김 철

아주대학교 공과대학 화학공학과  
(1990년 9월 7일 접수, 1991년 1월 30일 채택)

### A Study on the Synthesis of Tetrachloroisophthalonitrile from Isophthalonitrile in a Fluidized Bed Reactor

Byung Kyu Lim, Dong Pyo Ju and Chul Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Ajou University*  
(Received 7 September 1990; accepted 30 January 1991)

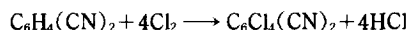
#### 요 약

Isophthalonitrile(IPN)을 염소화하여 Tetrachloroisophthalonitrile(TPN)을 합성하는 반응의 거시적인 반응 기구 및 반응속도를 연구하고 아울러 유동층 반응기를 이용하여 TPN을 합성하기 위한 반응기의 설계 및 조작조건들을 구하였다. 고정층 반응기를 이용하여 얻은 실험치와 이론치를 비교함으로써 TPN의 합성반응은 각 단계가 1차반응인 연속반응임을 알았으며 반응기의 온도가 300°C 때의 속도상수를 구하였다. 유동층 반응기의 설계 및 조업에 필요한 기본 데이터들을 얻기 위하여 입경과 조업 온도에 따른 촉매의 최소 유동화속도를 조사하였으며 이를 기본으로 하여 설계 제작한 벤치 스케일 유동층 반응기에서 -70+100 mesh의 30 wt% FeCl<sub>3</sub>/활성탄 촉매를 사용하여 순도 95% 이상의 TPN을 합성하기 위한 Cl<sub>2</sub>/IPN의 몰비, 반응온도, 체재시간 및 유동층의 H/D의 값 등을 결정하였다.

**Abstract**—Macroscopic reaction kinetics of the chlorination reaction of isophthalonitrile(IPN) to produce tetrachloroisophthalonitrile(TPN) was studied and the optimal design and operating conditions of a fluidized bed reactor for the chlorination of IPN were investigated experimentally. Comparing the experimental data obtained from a fixed bed reactor with the theoretical ones, the IPN → X → TPN type consecutive reaction mechanisms and pseudo-first order reaction rate for each step were found satisfactory and the kinetic rate constants for each step at 300°C were obtained. Experiments were conducted in a lab-scale fluidized bed column in order to obtain the information on the minimum fluidizing velocity of catalyst which in turn served as the basis for the design and operation of a bench-scale fluidized bed reactor. The chlorination reactions were undertaken in this reactor using the 30 wt% FeCl<sub>3</sub>/activated carbon particles of -70+100 mesh sizes as the catalyst to determine the optimal operating conditions for the production of TPN of purity greater than 95%, which include temperature, molar ratio of Cl<sub>2</sub>/IPN in the feed and mean residence time. Optimal H/D ratio was proposed also for the design.

## 1. 서 론

살균제의 일종인 tetrachloroisophthalonitrile(TPN)은 산-알칼리 수용액 및 자외선에 안정하며 금속 부식성이 없고 상온에서 열에 안정한 염화벤젠계의 농약으로서 다음과 같이 isophthalonitrile(IPN)의 염소화반응에 의하여 합성된다.

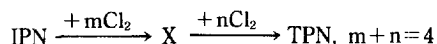


IPN의 염소화반응에 따른 생성물들은 TPN 외에도 반응의 성질상 mono-, di-, 및 trichloro IPN 등의 중간 생성물이 얻어질 수 있으며 따라서 최종 생성물인 TPN의 전환율을 높이고 중간 생성물들을 줄이기 위하여는 염소를 과량으로 공급하여 반응을 진행시킨다. IPN의 염소화 방법은 다음 세 가지가 알려져 있다[1-3].

- 촉매를 사용하지 않는 고온 기상 반응법(750°C)
- 활성탄 등의 불활성 담체를 충전제로 사용하는 방법
- 불활성 담체에 금속 염화물을 침적시킨 촉매를 사용하는 방법

국내에서도  $\text{FeCl}_3$ 를 침적시킨 활성탄을 충전시킨 고정층 반응기를 이용하여 합성을 시도한 바 있으나[4] 반응시에 발생되는 심한 반응열(-76.1 kcal/gmol at 325°C)로 인한 반응온도의 상승과 과열점(hot spot)의 생성에 따른 촉매의 활성화능(activity) 감소 및 이에 따른 생성물의 순도와 수율 저하 등 많은 문제점이 지적되었다.

본 연구는 TPN의 공업적 합성에 필요한 기초 자료를 얻기 위하여 시도된 것이다. 기존의 연구가 주로 TPN의 합성법 및 최적 조업조건의 선정에 관한 것임에 반하여 본 연구에서는 IPN으로부터 TPN을 얻기까지의 반응기구 및 반응속도를 조사하였다. 전술한 IPN의 염소화 중간 생성물들을 X라 할 때 IPN으로부터의 TPN 합성 과정은 다음과 같은 연속반응으로 가정할 수 있다.



이와 같은 가정의 타당성을 알아보기 위하여 실험실 규모의 고정층 반응기를 이용하여 합성반응을 수행하고 실험 데이터를 이론치와 비교하였으며 이로부터 위 반응의 각 단계가 1차반응(pseudo-first order reaction)임을 밝히고 속도식을 도출하였다. 본 연구에서는 또한 반응열로 인한 고정층 반응기의 문제점을 해결하기 위하여 -70+100 mesh 크기의 30 wt%  $\text{FeCl}_3$ /활성탄 촉매를 유동입자로 사용한 내경 8 cm, 높이 104 cm의 벤치 스케일 유동층 반응기를 제작하여 TPN의 합성반응을 수행함으로써 스케일업에 필요한 기초자료로서

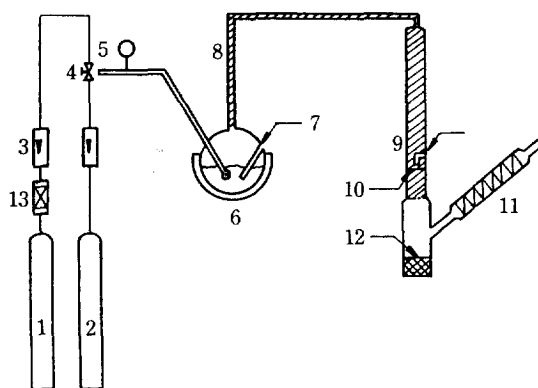


Fig. 1. Schematic diagram of lab scale fixed bed reactor.

- |                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| 1. $\text{Cl}_2$ gas bomb | 2. $\text{N}_2$ gas bomb |
| 3. Rotameter              | 4. 3 Way valve           |
| 5. Pressure gauge         | 6. IPN melter            |
| 7. Thermocouple           | 8. Line heater           |
| 9. Reactor                | 10. Glass filter         |
| 11. Condenser             | 12. Cork plug            |
| 13. Demister              |                          |

최적설계 및 조업조건을 조사하였다. 촉매의 최소 유동화속도 및 비말등반 등의 유동특성은 유리관으로 제작한 별도의 소규모 유동층 장치를 이용하여 조사하였으며 이 결과를 벤치 스케일의 유동층 반응기 설계에 사용하였다. 이러한 연구결과는 TPN의 공업적 제조 기술의 국산화에 직접 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 방법

IPN의 염소화 반응을 통하여 TPN을 합성하는데 관련된 반응속도 및 유동층 반응기의 설계에 필요한 자료들을 얻기 위하여 본 연구는 다음과 같은 세 종류의 실험장치를 사용하였다.

#### 2-1-1. 고정층 반응기

TPN의 합성 과정을 연속반응으로 가정할 때의 반응속도식을 결정하기 위하여 사용한 실험장치로서 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 주요 부분은 용융조와 반응기로서 용융조 속에는 고상의 IPN을 담고 전기 맨틀을 이용하여 용융시킨 다음 용융된 IPN 속으로 염소를 불어 넣어 염소와 IPN 증기가 함께 반응기 속의 촉매층을 통과하면서 합성반응이 일어나도록 하였다. 반응기는 직경이 2.54 cm인 pyrex 유리관으로 제작하였고 하부에 유리 필터를 부착시켜 충전된 촉매가 빠져나가지 못하게 하였으며 용융조와 반응기는 잘 피복하고 열선을 감아 가열하였다. 유리 필터를 빠져 나온 증기

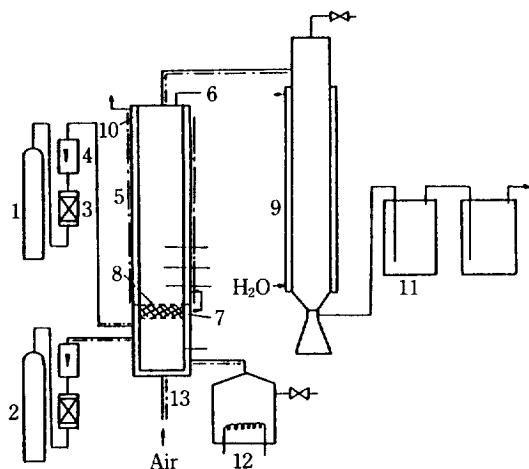


Fig. 2. Schematic diagram of bench scale fluidized bed reactor.

- |                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. Cl <sub>2</sub> gas bomb | 2. N <sub>2</sub> gas bomb |
| 3. Demister                 | 4. Rotameter               |
| 5. Fluidized bed reactor    | 6. Manometer tap           |
| 7. Glass beads              | 8. Perforated plate        |
| 9. Product receiver         | 10. Flask                  |
| 11. NaOH solution           | 12. IPN evaporator         |
| 13. Heater                  |                            |

들은 응축기를 통과하면서 냉각되므로 합성 생성물들은 승화되어 반응기의 하부에 축적되었다. 합성반응을 수행하기 전에 2시간 가량 N<sub>2</sub>를 통과시켜 촉매층을 활성화시켰고 그 후 원하는 IPN의 증기압에 해당하는 온도로 용융조의 온도를 유지시키면서 Cl<sub>2</sub>를 통과시켜 합성이 일어나도록 하였으며 일정시간 간격으로 승화된 생성물을 회수하여 정량하고 o-xylene에 녹인 다음 분석하였다.

고정층 반응기로 공급되는 IPN 증기의 유량은 공급기체를 이상기체라 가정하고 용융조 안의 IPN의 분압 및 Cl<sub>2</sub>의 유량에 따라 다음과 같이 계산되었다.

$$Q_0 = \frac{P_I}{P_C} \times Q_C = \frac{P_I}{P_T - P_I} \times Q_C$$

#### 2-1-2. 실험실 규모 유동층장치

벤치 스케일 유동층 반응기의 설계에 이용할 기본 자료들을 얻기 위하여 내경 4 cm의 pyrex 관을 이용하여 촉매를 충전하고 이들의 유동특성을 조사하였다. 유동층의 아래 부분에는 높이 25 cm의 분배기를 부착하고 분배기 중의 상층부 10 cm에는 직경 5 mm의 유리구들을 채운 다음 유리구 층의 상·하 양 단면에 다공판을 설치하였고 분배기의 외벽을 열선으로 감은 다음 피복하여 안쪽의 유동층을 가열 혹은 단열시킬 수 있도록

하였다. 유동특성을 조사한 촉매는 30 wt% FeCl<sub>3</sub>/활성탄으로서 입자의 크기는 -40+120 mesh 사이의 5종류를 선택하였고 충전 높이를 10-30 cm 범위로 변화시켰으며 도입기체는 습기를 제거한 공기로 상온 또는 270°C로 가열하여 사용하였다. 각 경우의 촉매층에 대하여 공기량의 변화에 대한 압력강화와 dense phase의 높이를 측정하여 입경에 따른 최소 유동화 속도와 비말동반 현상을 조사하였다.

#### 2-1-3. 벤치 스케일 유동층 반응기

실험실 규모의 유동층으로부터 얻은 데이터를 기본으로 하여 설계한, TPN의 합성반응에 이용된 유동층 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다. 장치의 주요 부분은 반응기, IPN 증발기 및 생성물 포집기로서 반응기는 탑과 분배기의 두 부분으로 대별되며 flange로 연결하였다. 탑은 내경 8 cm, 높이가 104 cm인 SUS 316 파이프를 사용하였고 이중관 형태로 제작하여 더운 공기를 이용하여 반응기를 냉각 혹은 가열시킬 수 있도록 하였다. 높이 20 cm인 분배기는 Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, IPN 증기 등이 촉매층으로 공급되기 전에 10 cm 높이로 충전된 직경 5 mm의 유리구 층을 우선 통과하도록 하였으며 구슬 층의 상·하에 다공판을 부착하되 촉매의 누출을 방지하기 위하여 상부의 다공판 위에는 200 mesh의 SUS 316 망을 설치하였다. 반응기에는 6개의 thermowell을 설치하여 분배기, 촉매층, 반응 생성물 및 공기의 온도를 측정하였으며 반응기의 상부에 마노미터를 연결하여 압력강화를 관찰함으로써 비정상적 조업상황이 발생하였을 경우 즉시 감지할 수 있도록 하였다.

IPN 증발기는 SUS 304로 제작한 용량 3리터의 탱크로서 SUS 304로 피복한 막대형 가열기를 설치하고 이를 이용하여 고체 IPN을 가열, 용융시켜 생성된 증기를 분배기로 공급시키는 장치이다. IPN 증기량은 가열기와 연결된 전압조절기를 이용하여 조정하였으며 용융된 IPN을 장시간 가열하면 변질이 되므로 flange를 풀어 증발기의 내부를 정기적으로 세척하였다.

SUS 304로 제작한 직경 6.3 cm, 길이 125 cm인 생성물 포집기는 이중관 형식으로 설계하여 냉각수를 순환시킴으로서 유동층 반응기로부터 배출된 고온의 반응 생성기체들이 이 포집기 속을 통과하면서 고체가 되어 아래쪽의 플라스크 속으로 떨어져 쌓이도록 하였다.

Cl<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>는 수분을 제거한 다음 유량을 측정하고 가열하여 분배기 속으로 공급, IPN 증기와 함께 유리구 층을 지나 유동층으로 도입되도록 하였고 생성물 포집기에서 응축되지 않은 HCl 기체는 NaCl 탱크로 보내어 중화되도록 하였다. 실험은 반응기 온도를 280-300°C로 유지하면서 N<sub>2</sub>를 2-3시간 가량 통과시켜 촉매를 활성화시킨 다음 수행하였으며 증발기로부터 IPN 증기가 생

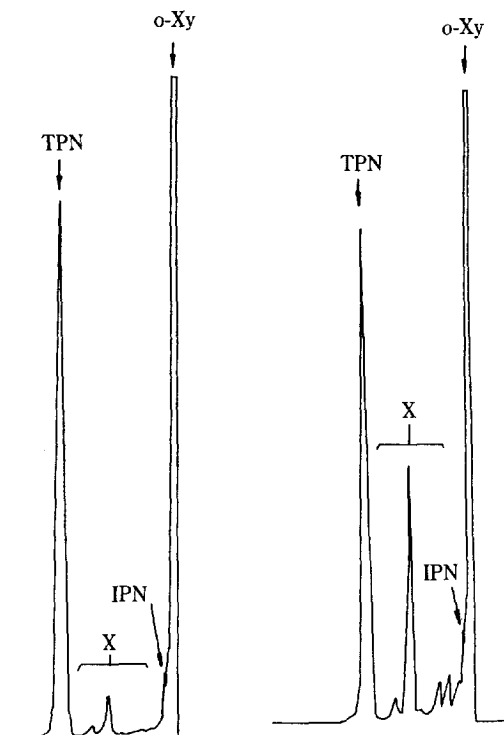


Fig. 3. G. C. chromatogram.

성되어 분배기로 도입되면  $N_2$ 의 공급을 중단하고 300℃로 예열된  $Cl_2$ 를 분배기로 주입하였다.  $Cl_2$ 가 유동층 반응기로 도입되면 염소화 반응이 시작되므로 반응기의 온도 상승이 관찰되었고 또한 생성물 포집기로부터 백색의 분말이 포집되므로 이를 회수하여 분석하였다.

## 2-2. 촉매

TPN의 합성에는 -70+100 mesh 입径의 30 wt%  $FeCl_3$ /활성탄 촉매를 사용하였다. 촉매의 제조는 입상의 활성탄을 연마하여 -70+100 mesh의 입径이 되도록 한 뒤 건조시키고  $FeCl_3$ 가 활성탄 양의 30 wt%가 되는  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 평량하여 아세톤에 녹인 다음 이 용액에 건조된 활성탄을 넣어  $FeCl_3$ 를 침적시켰으며 아세톤이 증발된 후 진공 오븐에서 건조시켰다. 전자현미경(SEM) 사진을 통하여 관찰한 촉매 표면의 morphology는 금속염이 세공에 잘 분산되어 금속염이 담지된 경우나 활성탄 자체가 거의 구별이 가지 않을 정도였으며 BET법으로 측정한 표면적은 600-700  $m^2/g$ 으로 나타났다.

## 2-3. 분석

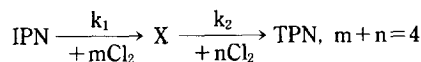
승화되어 축적된 고상의 시료 0.5 g을 4 ml의 o-xy-

lene에 녹인 후 GC(Yanaco모델 G 180)로 분석하였다. Fig. 3은 전형적인 크로마토그램의 예로서 용매로 사용한 o-xylene과 주생성물인 TPN 외에 미량의 미반응 IPN 및 중간 생성물들이 존재함을 보여주고 있다. 반응의 중간 생성물은 크로마토그램의 위치로 보아 주로 IPN의 3원자 염소치환체인 것으로 추측되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응속도

IPN을 염소화하여 TPN을 합성하는 반응의 특징으로는 심한 발열반응, 급속반응(fast reaction)과 아울러 반응조건에 따라 수종의 중간 생성물이 얻어지는 점을 들 수 있다. 반응 생성물의 가스 크로마토그램으로부터 거시적으로 다음과 같은 연속반응 모델을 가정할 수 있다.



반응속도는 고정층 반응기로부터 얻은 합성실험 데이터를 이용하여 도출하였다. 플러그 흐름 반응기는 여러 개의 작은 회분식 반응기가 연속된 것으로 볼 수 있으므로 회분식 반응기에서의 실험 데이터는 플러그 흐름 반응기의 해석에 사용할 수 있다. 본 연구에 사용한 고정층 반응 장치의 경우 반응은 얇은 촉매 충전층에서 진행되었고 전술한 바와 같이 속도가 빠른 반응이므로 이 반응층을 하나의 작은 회분식 반응기로 생각할 수 있다. 따라서 반응 생성물의 GC 분석으로부터 제시된 거시적 반응기구 및 각 반응단계에 대한 해석은 비정상상태 실험치(transient data)를 사용하여 해석할 수 있다. 상기한 거시적 반응식의 각 단계에 대해 의 1차 반응(pseudo-first order reaction)을 가정해 보면 반응물 및 생성물의 농도는  $k' = kC_C$ 로 표시할 때 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{C_I}{C_{I0}} = \exp(-k_1' t)$$

$$\frac{C_X}{C_{I0}} = \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} [\exp(-k_1' t) - \exp(-k_2' t)]$$

$$\frac{C_T}{C_{I0}} = 1 - \frac{C_I}{C_{I0}} - \frac{C_X}{C_{I0}}$$

Fig. 4는 실측된 IPN, X 및 TPN의 농도( $C_i/C_{I0}$ ) 변화를 반응시간에 대해 나타낸 예로 가정한 반응모델에서 일반적으로 볼 수 있는 생성물(TPN)의 변화곡선(변곡점이 있는 S형 곡선)과 합치된다. 중간 생성물 X의 농

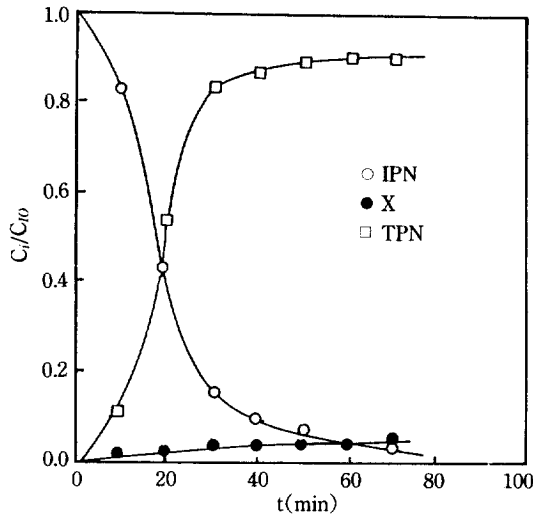


Fig. 4. Variation of concentration of reactant and products (Run no. 3).

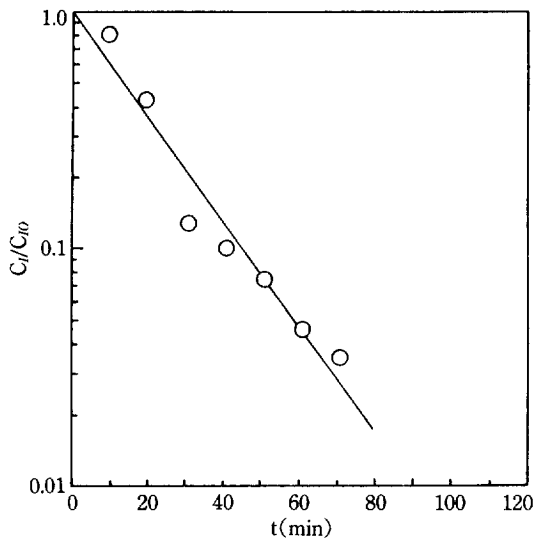
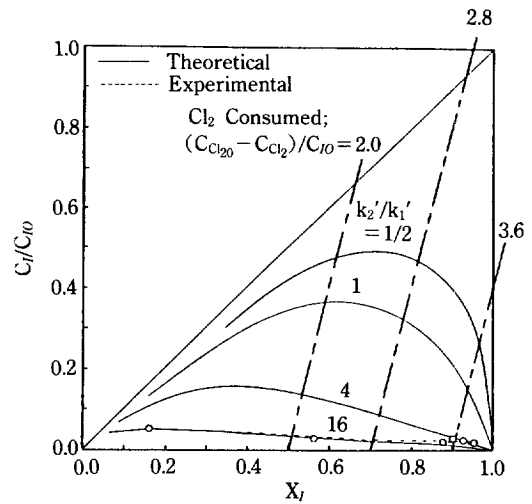


Fig. 5. Variation of IPN concentration as a function of reaction time(Run no. 3).

도가 최대치를 나타내지 않는 것은 반응이 급속하고 얇은 촉매 충전층 즉 반응구역(reaction zone)에서 반응물의 유속이 낮음에 따라 혼합이 잘 안되므로 X가 축적되지 않는 것으로 해석된다. Fig. 5는 IPN의 농도 ( $C_i/C_{i0}$ )와 시간 사이의 관계를 표시한 것으로 각 실험에 대하여 최소자승법을 사용하여 직선의 기울기를 구한 뒤 이를 평균하여  $k_1'$  값을 구하고 이로부터 속도상수  $k_1$ 를 다음과 같이 얻었다.


 Fig. 6. Comparison of experimental and theoretical concentration of X as a function of  $X_I$ .

$$k_1' = 0.056/\text{min}$$

$$k_1 = k_1'/C_c = (0.056/\text{min}) / (2.80 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3) = 33.3 \text{ cm}^3/\text{gmol} \cdot \text{sec}$$

한편 반응물인 IPN의 전환율을  $X_I$ 라 할 때 중간 생성물 X의 농도는

$$\frac{C_X}{C_{i0}} = \frac{1}{1 - k_2'/k_1'} [(1 - X_I)^{k_2'/k_1'} - (1 - X_I)],$$

$$k_2'/k_1' \neq 1$$

로 표시된다. Fig. 6은  $C_X/C_{i0}$ 의 전환율  $X_I$ 에 대한 이론적 관계와 실험치를 비교한 것으로  $k_2'/k_1' = 16$ 인 경우에 이론치와 실험치가 부합됨을 알 수 있고 이로부터 속도상수  $k_2$ 가 다음과 같음을 알아내었다.

$$k_2 = 16k_1 = 5.33 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{gmol} \cdot \text{sec}$$

### 3-2. 촉매의 유동특성

30 wt%  $\text{FeCl}_3$ /활성탄 촉매가 TPN의 합성에 효과적임이 알려져 있으므로 유동층 반응기 설계의 기초자료로서 여러 가지 입경의 촉매에 대한 최소 유동화속도와 비탈동반의 정도를 실험실 규모 유동층장치를 이용하여 실험하였다.

#### 3-2-1. 최소 유동화속도

유동층 반응기에서의 조업조건은  $U_m < U < U_t$ 로서 촉매의 최소 유동화속도는 기왕에 제안된 식들[5-7]을 써서 추정할 수도 있으나 본 연구에서는 유속의 변화에 대한 유동층의 압력강하를 측정하여 결정하였다. Fig. 7

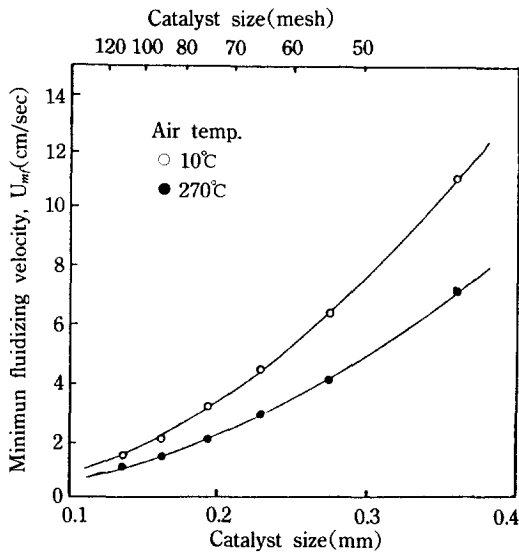


Fig. 7. Minimum fluidizing velocity for 30 wt%  $\text{FeCl}_3$ /activated carbon catalyst.

은  $-40+120$  mesh 사이의 6종류 촉매입자들의 최소 유동화속도를 표시한 그림으로 이 중  $-50+60$  mesh 입경의 촉매에 관한 자료는 주변의 결과를 이용, 내삽한 것이다. 도입기체인 공기의 온도는  $10^\circ\text{C}$ 와  $270^\circ\text{C}$ 의 두 가지였으며 최소 유동화속도는 온도가 상승하면 감소하는 것으로 나타났고 이는 Yamazaki[8] 등의 결과와도 일치한다.

### 3-2-2. 비말동반

조업 중에 촉매의 비말동반이 일어나면 생성기체와

함께 촉매가 유동층 밖으로 배출되므로 장치의 설계시에 이를 고려하여야 한다. 본 실험에 사용한 촉매중 입경이 가장 작은  $-100+120$  mesh 촉매의 경우 최소 유동화속도( $1.8 \text{ cm/sec}$  at  $10^\circ\text{C}$ )의 약 17배에 해당되는  $30.9 \text{ cm/sec}$ 의 기체속도에서도 입자들은 반응기 밖으로 유출되지 않았으며 최소 유동화속도의 20배 정도가 되어야 미량의 촉매가 유출됨을 알 수 있었다. 따라서 정상적인 유량조건하에서는 비말동반은 무시할 수 있으므로 이의 포집을 위한 별도의 장치를 반응기에 설치할 필요는 없으리라 판단된다.

### 3-3. 유동층 반응기의 최적 설계조건

IPN의 염소화 반응에 의한 TPN의 합성을 위하여는 여러 가지 사항을 고려하여야 한다. 반응물 및 생성물이 유독할 뿐 아니라 고상의 IPN을 용융, 증발시켜 기상으로 유동층으로 공급하는데 따른 원료의 정량적인 공급문제, 액상 IPN을 장시간 가열할 때 발생하는 액의 변질과 고체화 문제, 조작온도가 비교적 높아 온도조절이 약간만 잘못되어도 고체 생성물이 관벽에 쌓여 막힘(plugging)현상이 일어나는 등 세심한 주의를 요한다. Table 1은 벤치 스케일 유동층 반응기를 사용하여 TPN을 합성한 결과를 수록한 것이다. 반응기의 온도는 반응이 진행되는 동안 변화된 반응기의 최고 온도와 최저 온도를 산술 평균한 것이며 여러 가지 조업조건에 따라 생성물 중의 TPN의 순도가 변화됨을 나타내고 있다. 최적 조업조건 선정에 필요한 충분한 실험 데이터라고 볼 수는 없으나 유동층 반응기를 이용하여 IPN의 염소화반응에 의하여 연산 1톤의 TPN을 합성한

Table 1. Experimental data for bench scale fluidized bed reactor

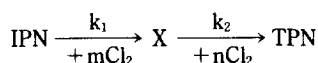
Run no.	IPN (g/min)	$\text{Cl}_2$ (g/min)	Mole ratio ( $\text{Cl}_2/\text{IPN}$ )	Product purity (%)	Reactor temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$U/U_{mf}$ (-)	H/D (-)	Residence time (sec)
1	7.33	5.88	4.66	59.1	300.0	2.08	4.0	3.0
2	9.30	6.86	3.84	55.1	307.5	2.47	4.1	2.6
3	8.00	5.88	4.27	70.0	269.5	2.10	4.0	2.9
4	4.40	4.99	6.48	55.1	293.5	1.62	3.9	3.6
5	4.00	4.58	6.53	59.0	296.5	1.41	3.8	4.0
6	6.10	5.22	5.00	64.5	301.5	1.81	3.9	3.2
7	5.91	5.88	5.78	68.0	303.5	2.02	6.4	4.9
8	2.20	4.58	12.00	89.1	295.5	1.34	6.1	6.7
9	5.60	4.58	5.00	88.0	294.3	1.51	6.2	6.1
10	0.80	4.58	31.00	95.7	315.5	1.32	6.1	6.8
11	2.00	4.58	12.40	92.7	319.0	1.39	6.2	6.7
12	1.77	4.58	14.10	92.6	317.5	1.37	6.1	6.5
13	2.67	4.26	9.13	94.1	312.5	1.39	6.2	6.7
14	2.00	4.26	12.17	94.8	328.5	1.39	6.2	6.7
15	1.80	4.26	13.52	95.6	325.5	1.37	6.1	6.6

경우 전환율 98%로 순도 95% 이상의 TPN을 얻기 위한 조업조건은 IPN 공급량 약 2 g/min, Cl<sub>2</sub>/IPN의 몰비 12, 반응기의 온도 320-330°C, 평균 체재시간 6-7초 및 유동층의 H/D의 비를 6 정도로 하는 것이 적합하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

IPN의 염소화 반응에 의한 TPN 합성을 고정층 및 유동층 반응기를 이용하여 연구함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

##### (1) 염소화 반응은



으로 표시되는 연속반응이며 각 단계는 의 1차반응으로서 300°C일 때의 반응속도상수는 각각  $k_1=3.33 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{gmol} \cdot \text{sec}$ 와  $k_2=5.33 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{gmol} \cdot \text{sec}$ 이다.

(2) 유동층 반응기를 이용하여 TPN을 합성할 경우에 필요한 스케일업 자료로서 내경 8 cm의 유동층 반응기로부터 얻은 설계 및 최적 조업조건은 다음과 같다.

IPN 처리량 : 2 g/min

TPN 합성량 : 1톤/년

TPN 순도 : 95%

전환율 : 98%

반응온도 : 320-330°C

Cl<sub>2</sub>/IPN 몰비 : 12

평균체재시간 : 6-7초

반응기의 H/D : 6

#### NOMENCLATURE

$C_I$  : concentration of IPN [gmol/cm<sup>3</sup>]

$C_{I0}$  : initial concentration of IPN [gmol/cm<sup>3</sup>]

$C_T$  : concentration of TPN [gmol/cm<sup>3</sup>]

$C_X$  : concentration of intermediate products [gmol/cm<sup>3</sup>]

$D$  : diameter of fluidized bed reactor [cm]

$H$  : height of fluidized bed reactor [cm]

$k$  : reaction rate constant [cm<sup>3</sup>/gmol·sec]

$k'$  : reaction rate constant [min<sup>-1</sup>]

$P_C$  : partial pressure of Cl<sub>2</sub> [mmHg]

$P_I$  : partial pressure of IPN [mmHg]

$P_T$  : total pressure [mmHg]

$Q_I$  : volumetric flow rate of IPN [cm<sup>3</sup>/sec]

$Q_C$  : volumetric flow rate of Cl<sub>2</sub> [cm<sup>3</sup>/sec]

$t$  : reaction time [min]

$U$  : superficial fluid velocity [cm/sec]

$U_{mf}$  : superficial fluid velocity at minimum fluidizing condition [cm/sec]

$U_i$  : superficial velocity [cm/sec]

$X$  : intermediate chlorination reaction products from IPN to TPN

$X_I$  : conversion of IPN

#### REFERENCES

1. U. S. Patent, 3816505(1974).
2. 특허공보(소) 43-22588(Japan).
3. 특허공보(소) 43-22298(Japan).
4. 윤풍: Bravo 합성에 관한 연구, 화학연구소(1984).
5. Leva, M.: Fluidization, McGraw-Hill, N. Y.(1959).
6. Wen, C. Y. and Yu, Y. H.: *AIChE J.*, **12**, 610(1966).
7. Frantz, J. F.: *Chem. Eng.*, **69**, 161(1962).
8. Yamazaki, R., Ueda, N. and Jimbo, G.: *J. Chem. Eng. (Japan)*, **19**, 4(1986).