

Ortho 붕산의 탈수반응

강 용 · 조수행 · 박소진 · 최명재* · 이규완*

충남대학교 화학공학과

*한국화학연구소 촉매연구부

(1991년 11월 22일 접수, 1992년 2월 15일 채택)

Dehydration of Ortho Boric Acid

Yong Kang, Soo Haeng Cho, So Jin Park, Myung Jae Choi* and Kyu Wan Lee*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

*Department of Catalyst Research, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 22 November 1991; accepted 15 February 1992)

요 약

Ortho 붕산의 탈수반응에 의해서 n-파라핀의 액상 산화반응 조절을 위한 에스테르화제로 적합한 meta 붕산을 얻었다. Meta 붕산 생산공정의 설계 및 scale-up을 위한 기초자료를 얻기 위하여 ortho 붕산의 탈수반응특성, 반응조건이 meta 붕산의 생성 전환율에 미치는 영향 등을 고찰하여 meta 붕산 생성의 최적반응조건을 도출하였다. 붕산입자의 평균입경, 탈수반응온도 및 압력, 붕산슬러리상의 반응입자함유율, 교반속도, 반응시간 등이 실험 변수로 다루어졌으며, ortho 붕산의 탈수반응을 액체-고체입자반응의 불균일계반응 모델로 해석하였다. 본 연구의 결과 ortho 붕산의 탈수반응은 붕산입자에서의 확산이 반응속도결정 단계로 나타났으며, 경제성을 고려한 반응의 최적조건은 다음과 같이 결정되었다. 반응시간: 35-40분, 반응온도: 135-140°C, 교반속도: 700-800 rpm, 슬러리 농도: 25-28 wt%, 붕산입자크기: 0.20-0.35 mm, 반응압력: 700-720 mmHg.

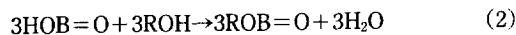
Abstract—Meta boric acid which can be used in the esterification for the control of liquid oxidation of n-paraffin was obtained by dehydration of ortho boric acid. The characteristics of dehydration of ortho boric acid and effects of the experimental variables on the conversion of ortho boric acid to meta boric acid were examined in order to obtain the basic data which are required for the design and scale-up of process producing meta boric acid. Particle size, reaction temperature and pressure, particle content in the slurry phase, mixing speed and reaction time were chosen as operating variables, and the reaction was analyzed in terms of a heterogeneous liquid-solid reaction model. From the results of this study, the diffusion in the particle was presumed as the rate determining step, and the optimum conditions for this reaction were determined as follow in view of economics: t (reaction time): 35-40 min, T (reaction temperature): 135-140°C, R (mixing speed): 700-800 rpm, S (slurry content): 25-28 wt%, d_p (particle size): 0.20-0.35 mm, P (reaction pressure): 700-720 mmHg.

1. 서 론

붕산(H_3BO_3)은 상온에서 ortho, meta 및 무수붕산의

세 가지 형태로 존재하는데, 이들 붕산은 모두 다음식과 같이 알코올과 반응하여 붕산에스테르를 형성함으로써 알코올의 과산화반응을 방지하여 주므로 n-파라핀의

액상산화반응 등에서 반응의 조절을 위한 에스테르화제로 사용될 수 있다.



그러나, ortho 봉산은 에스테르화반응에서 생성되는 물로 인한 고체의 응집현상 등에 의해서 고-액슬러리의 혼합 및 탈수효과 등이 저하된다는 문제점들이 있고, 무수봉산은 에스테르화제로 사용될 때에 탈수온도가 300°C 이상으로 높다는 문제점들을 내포하고 있다. 따라서, meta 봉산을 에스테르화제로 사용하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[1-3].

과산화물의 분해로 생성되는 알코올이 과산화되지 않도록 사용되는 봉산의 입도나 형태 등을 포함한 규격을 설정하기 위해서는 장치의 기하학적 구조, 온도, 증기압 등 여러 가지 변수의 조절과 최적화가 이루어져야 하며, 탈수조건에 따른 meta 봉산의 결정특성 및 반응특성을 해석하는 것은 최적반응조건의 결정 및 반응기의 설계에 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 n-파라핀의 액상산화반응 조절을 위한 에스테르화제로 적합한 meta 봉산을 ortho 봉산의 탈수반응에 의해 얻었으며, 이 탈수반응의 각 변수들이 meta 봉산의 생성 및 결정특성에 미치는 영향을 고찰하여 최적반응조건을 도출하였고, meta 봉산의 생성반응을 액체-고체 입자반응의 불균일계반응 모델로 해석하였다.

2. 실험

2-1. 실험범위 및 재료

Meta 봉산의 실험실적 최적생성반응조건을 얻기 위한 ortho 봉산의 탈수반응에서 반응입자의 크기, 반응온도 및 압력, 슬러리의 교반속도, 반응시간 및 고체반응입자의 농도(슬러리의 농도) 등을 주요 실험변수로 선택하였다. 탈수반응에 사용한 봉산은 시약용을 사용하였고 n-파라핀은 비중이 0.82 정도의 C₁₅₋₁₇를 사용하였다. 본 연구에서 시료로 사용한 ortho 봉산의 DSC분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.

본 연구의 실험범위는 Table 1에서 보는 바와 같이 원료인 ortho 봉산의 평균 입경(d_p)은 0.090-0.600 mm의 범위에서 5종류를 선택하였으며, 반응온도는 125-150 °C의 범위에서 6조건의 온도를, 반응압력은 550-760 mmHg의 범위에서 5조건을, 슬러리상에서 고체반응입자의 농도는 무계분율로 하여 8.0-38.0%의 범위에서 4조건을, 그리고 반응 슬러리상의 교반속도는 300-900

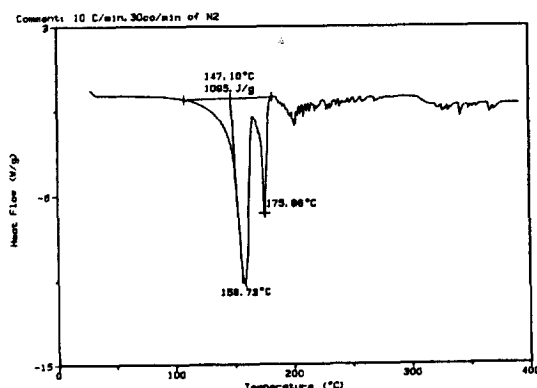


Fig. 1. DSC analysis of feed($d_p=0.215$ mm).

Table 1. Experimental conditions

Variable	Range				
d_p (mm)	0.090	0.153	0.215	0.375	0.600
T(°C)	125	130	135	140	145
R(rpm)	300	500	700	900	
S(wt%)	8.0	18.0	28.0	38.0	
P(mmHg)	550	600	650	700	760
t(min)	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

rpm의 범위에서 4조건을 선택하였다. 각각의 반응조건에서 반응물질의 전환율은 반응시간이 10-50분의 범위에서 10분 간격으로 5번 측정하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험장치는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 500 ml 3-neck 플라스크를 반응기로 사용하였고, 반응온도와 압력조절을 위하여 온도조절기와 압력조절기를 각각 설치하였다. 압력조절기는 vacuum pump에 연결되어 반응조건에 맞는 음압을 효과적으로 유지할 수 있도록 하였다. 반응물인 슬러리의 교반은 controller가 부착된 magnetic stirrer를 사용하여 반응조건에 맞는 교반속도를 유지하였다. 반응기의 상단에는 condenser를 설치하여 증발하는 액체를 회수하였으며, vacuum pump의 음압에 의해 반응기로부터 빠져나오는 액체는 상부에 condenser가 달린 2-neck의 500 ml 플라스크를 사용하여 회수하여 그 양을 측정할 수 있도록 하였다. 실험 방법은 250 ml의 n-파라핀을 반응기에 넣고 주어진 반응조건을 맞춘 다음, 반응조건의 슬러리상에 맞는 무게의 ortho 봉산을 반응기에 넣어 반응시켰다. 봉산의 탈수반응을 진행시키면서, 주어진 반응조건에 맞는 반응시간에 따라 반응을 멈추고 반응기를 냉각하여 그

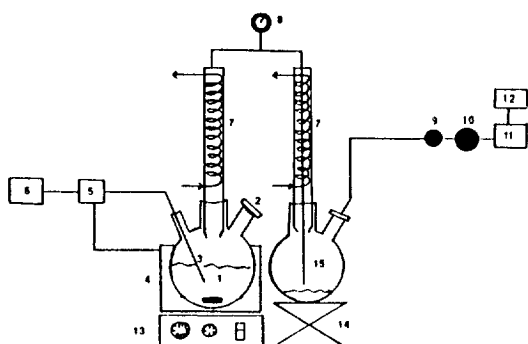


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. 3-neck flask | 9. Filter |
| 2. Feed inlet | 10. Regulator |
| 3. Thermocouple | 11. Vacuum pump |
| 4. Heating mantle | 12. Controller |
| 5. Digital relay | 13. Magnetic stirrer |
| 6. Temperature controller | 14. Flexible stand |
| 7. Reflux condenser | 15. 2-neck flask |
| 8. Pressure gauge | |

조건에서의 봉산입자, 파라핀 그리고 생성된 물의 무게와 양을 각각 측정하였다. 봉산입자의 무게 측정은 슬러리를 여과한 후 완전 건조 후 하였으며, 무게 측정 후 기기분석을 위하여 sampling하였다. 플라스크에 회수된 액체와 반응기에 남아있는 액체들은 층 분리를 하여 생성된 물의 양을 측정하였다.

2-3. 분석방법

탈수반응후의 생성물이 β 형의 meta 봉산인지의 여부를 분석하기 위하여 Du Pont제 모델 990 열분석계 중 시차 주사열량계(DSC, differential scanning calorimeter)를 사용하였으며, 탈수반응후 얻어진 meta 봉산의 결정구조를 확인하기 위하여 DIANO제 모델 XRD-800의 X-선 회절분석계(X-ray diffractometer)를 사용하였다. 또한 meta 봉산의 표면특성을 비교 관찰하기 위하여 Jeol제 모델 JEN 200 CX 전자현미경을 사용하였다. 시차주사열량계(DSC)의 분석조건은 N_2 유속이 30 cc/min이고 온도상승은 $10^\circ C/min$ 이었으며, X-선 회절분석계의 분석조건은 scan speed가 5 deg/min, step/sample이 0.008 deg, 그리고 thresh intensity는 127 cps이었다.

2-4. 반응전환율의 결정

Ortho 봉산의 탈수반응으로부터 예상되는 생성물은 meta 봉산과 무수봉산이므로 이들 반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다[1].

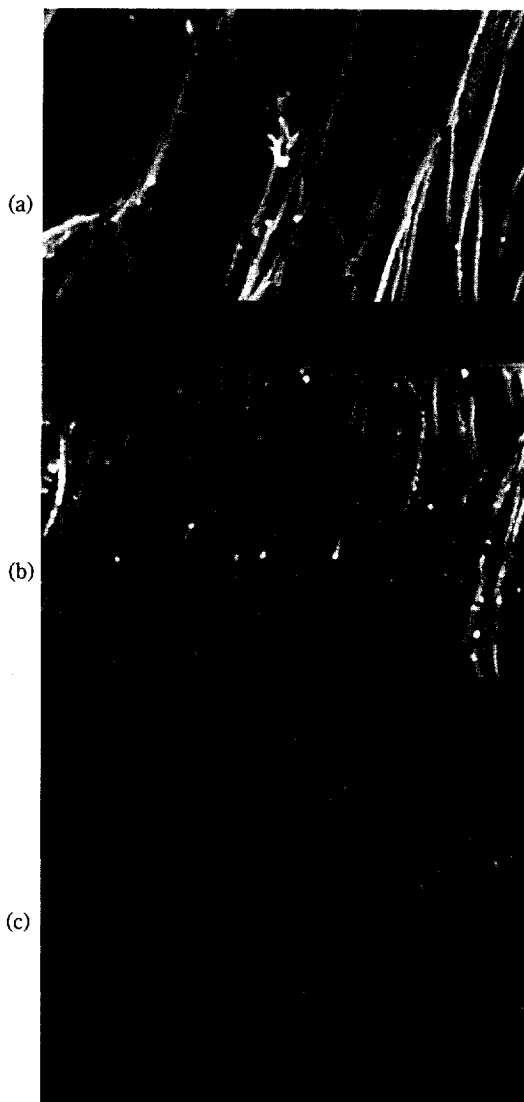
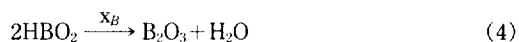
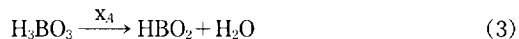


Fig. 3. SEM images of boric acid at various reaction times ($d_p=0.153$ mm, $T=140^\circ C$, $P=760$ mmHg, $R=700$ rpm, $S=8$ wt%).

(a) $t=0$ min, (b) $t=20$ min, (c) $t=40$ min.



Kurata와 Koshida 및 Kodo 등[1,2]의 연구결과에 의하면 위의 (3), (4) 반응의 반응온도가 $120^\circ C$ 정도 이상되면, β 형의 meta 봉산의 부분압이 α 형의 부분압보다 상당히 크므로 대부분 β 형의 meta 봉산이 생성될 수 있다고 판단되며, 또한 소량 생성될 수 있는 α 형의 meta

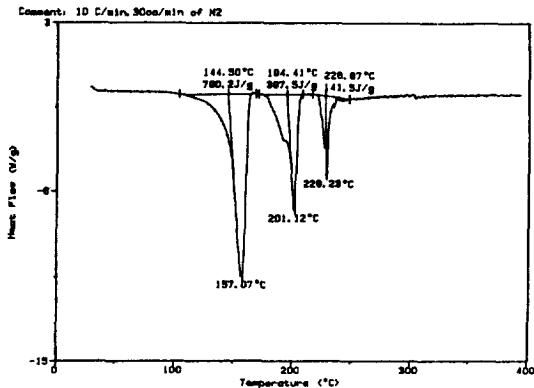


Fig. 4. Typical example of DSC analysis of product.

$d_p = 0.600$ mm, $t = 10$ min, $T = 140^\circ\text{C}$, $P = 700$ mmHg,
 $S = 8$ wt%, $R = 700$ rpm.

붕산도 알코올과 반응하여 붕산에스테르를 형성할 때 그 응집현상은 심각하지 않은 것으로 보고되고 있다. 따라서, 본 실험의 반응전환율의 결정은 식 (3)의 반응전환율을 x_A , 식 (4)에 의해 생성된 meta 붕산이 다시 무수붕산으로 되는 반응의 전환율을 x_B 라 하여, 이 x_A 와 x_B 를 실험결과 측정된 붕산의 무게와 생성된 물의 양의 측정에 의해 계산하였으며, 순수 meta 붕산이 생성되는 반응전환율은 $x_A - x_B = X$ 로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응결과 분석

Ortho 붕산의 탈수반응결과 붕산입자의 크기에는 큰 변화가 없었으나, 탈수반응이 진행되면서 ortho 붕산에 함유되었던 물이 탈수되어 pore가 형성되는 것을 Fig. 3에서 볼 수 있다. Fig. 3은 입자의 크기가 0.153 mm인 ortho 붕산의 탈수반응이 진행되면서 입자의 표면이 변화하는 양상을 SEM사진으로 나타낸 것이다. Fig. 3의 (a)는 원료인 ortho 붕산입자의 표면이며 (b)는 반응시간이 20분 경과한 후 그리고 (c)는 반응시간이 40분 경과한 후의 표면상태를 나타내고 있다. 이와 같은 ortho 붕산의 탈수반응결과 생성된 붕산이 β 형의 meta 붕산인지 여부를 판단하기 위하여 생성물질을 DSC(differential scanning calorimeter)와 XRD로 분석하여, 그 결과의 일부를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. Fig. 4의 DSC 분석결과에서 볼 수 있듯이 230°C 근처에서 melting 현상의 특성을 나타내는 β 형의 meta 붕산이 생성되었음을 알 수 있다. 또한 solid sample의 XRD 분석결과를 ASTM의 β -HBO₂ 분석결과와 비교하여, 본 실험의 결과 생성된 붕산이 β 형의 meta 붕산임을 입증할

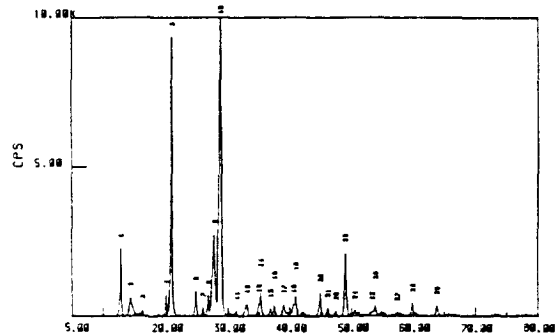


Fig. 5. Typical example of XRD analysis of product.

$d_p = 0.600$ mm, $t = 30$ min, $T = 140^\circ\text{C}$, $P = 700$ mmHg,
 $S = 8$ wt%, $R = 700$ rpm.

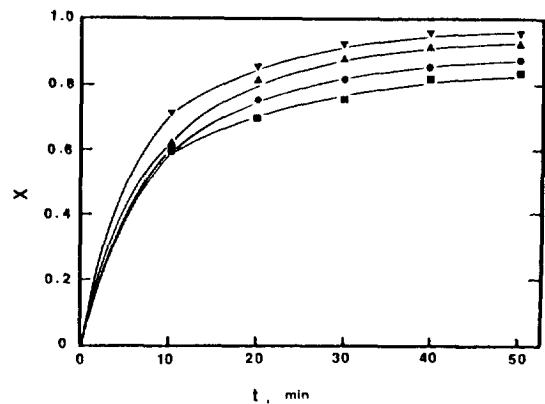


Fig. 6. Effects of t on X in dehydration of boric acid($R = 700$ rpm).

	●	▲	■	▼
$d_p \times 10^4(\text{m})$	0.215	0.215	0.600	0.090
$S(\text{wt}\%)$	8	8	18	18
$T(^{\circ}\text{C})$	130	140	140	140
$P(\text{mmHg})$	760	700	700	700

수 있었다.

3-2. 실험조작 변수의 반응전환율에 미치는 영향

3-2-1. 반응시간의 영향

온도, 압력 등 다른 조작변수들의 주어진 조건하에서 반응시간이 반응전환율 X 에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 이 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 ortho 붕산의 meta 붕산으로의 반응전환율은 반응시간의 증가에 따라 단조증가하고 있음을 알 수 있으며, 반응시간이 10-20분이 경과하면 반응전환율은 0.6-0.8 정도가 되고, 반응시간이 40분 이상되면 반응전환율은 크게 증가하지 않은 것을 알 수 있다. 따라서, 반응조건에 따라 약간의 차이는 있지만 대체적으로 반응전환율이 0.85 이상되는 35-40분

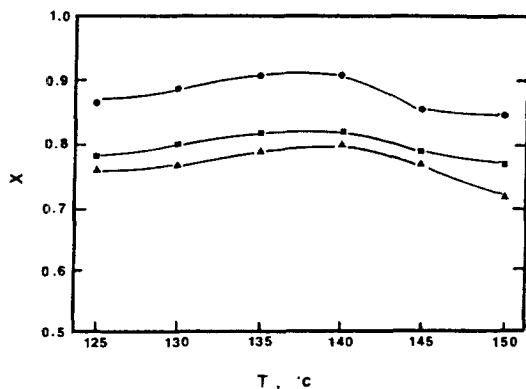


Fig. 7. Effects of T on X in dehydration of boric acid($t=40$ min).

	●	▲	■
$d_p \times 10^4$ (m)	0.215	0.375	0.600
S(wt%)	8	28	18
P(mmHg)	700	760	700
R(rpm)	700	900	700

정도가 meta 봉산 생성의 적절한 반응시간으로 판단된다.

반응시간의 경과에 따라 ortho 봉산으로부터의 탈수 반응은 봉산입자의 표면근처에서부터 점점 내부로 진행되므로, 이미 탈수가 된 부분에 의한 확산저항, 또한 반응물의 농도 감소 등으로 인하여 반응시간이 35-40분 정도 경과되면 반응전환율의 증가는 둔화되는 것으로 해석할 수 있다.

3-2-2. 반응온도의 영향

Ortho 봉산의 탈수반응에서 반응온도(T)가 반응전환율에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었는데, 다른 반응조건들의 변화에도 불구하고 모든 경우에 반응온도의 증가에 따라 반응전환율은 최대값을 나타내고 있다. 반응온도는 125-150°C의 범위에서 선정하였는데 135-140°C의 조건들에서 대부분 반응전환율의 최대값을 나타내고 있다. 반응온도가 145°C 및 150°C 일 때에 반응전환율이 140°C 일 때의 경우보다 떨어지는 이유는 이들 온도에서는 ortho 봉산의 탈수에 의해 생성된 meta 봉산이 다시 반응하여 무수봉산이 되기 때문으로 사료된다. 즉, ortho 봉산에서 meta 봉산으로의 반응전환율 X를 결정하는데, 앞에서 기술한 바와 같이 ortho 봉산의 탈수반응 전환율(x_A)에서 meta 봉산이 무수봉산으로 반응되는 전환율(x_B)을 빼는데, 반응온도가 125-140°C 정도인 경우에 meta 봉산이 무수봉산으로 전환되는 전환율은 아주 미미한 반면 145-150°C의 반응조건에서는 이 반응전환율이 상대적으로 증가하여 결국 ortho 봉산에서 meta 봉산을 생성하는 반응의 전환율 X를 감

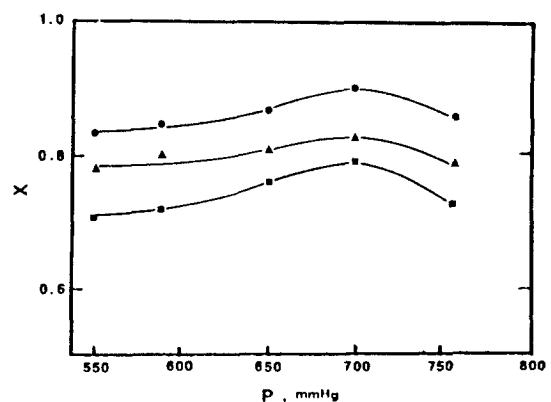


Fig. 8. Effects of P on X in dehydration of boric acid(S=28 wt%, $t=40$ min).

	●	▲	■
$d_p \times 10^4$ (m)	0.090	0.375	0.600
T(°C)	140	140	130
R(rpm)	700	700	900

소하게 하는 결과가 된다. 실제로, 입자의 크기가 0.090 mm이고, 봉산입자 슬러리의 농도가 28 wt%, 반응시간이 40분, 압력과 rpm이 각각 700 mmHg와 700 rpm인 경우 반응온도가 140°C인 경우는 ortho 봉산에서 meta 봉산이 생성되는 반응전환율 x_A 가 0.91이고 meta 봉산에서 다시 무수봉산이 생성되는 반응의 전환율 x_B 가 0.01이기 때문에 ortho 봉산에서 순수 meta 봉산이 생성되는 반응전환율 X는 0.90이었다.

그러나, 다른 반응조건은 일정하게 유지하고 반응온도만 145°C로 한 경우 ortho 봉산에서 meta 봉산이 생성되는 반응의 전환율은 0.91로 반응온도가 140°C인 경우와 큰 차이는 없었으나 meta 봉산에서 무수봉산이 생성되는 반응의 전환율 x_B 가 0.05로 증가하여 결국 순수 meta 봉산이 생성되는 반응전환율 X의 값은 0.86으로 되어 반응온도가 140°C인 경우보다 감소하게 되었다.

이와 같은 경향은 Kurata와 Koshida[1]의 실험결과 제시된 ortho 봉산의 탈수반응에서 반응온도에 따른 ortho 봉산, meta 봉산 및 무수봉산들의 부분압의 변화 특성에 의해서도 설명될 수 있다. 즉, meta 봉산으로부터 무수봉산이 생성되는 반응은 반응온도가 145°C 이상되면 더 잘 진행되기 때문이다.

3-2-3. 반응압력의 영향

반응압력이 ortho 봉산의 탈수반응 전환율에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. Ortho 봉산의 탈수반응 전환율은 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 반응압력이 증가하면 점차 증가하다가 700 mmHg에서 최대값을 보이며, 압

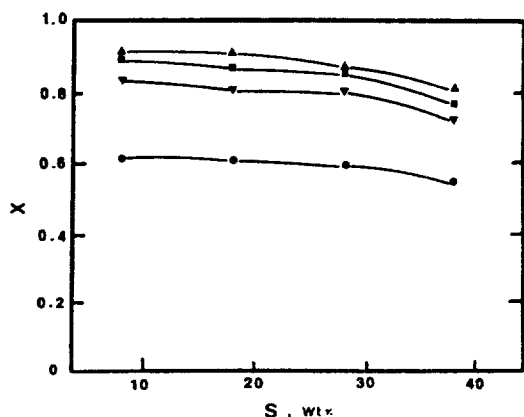


Fig. 9. Effects of S on X in dehydration of boric acid ($T=135^{\circ}\text{C}$, $P=700\text{ mmHg}$, $R=700\text{ rpm}$).

	●	■	▼	▲
$d_p \times 10^4 (\text{m})$: 0.215	: 0.215	: 0.600	: 0.090
$t (\text{min})$: 10	: 40	: 40	: 40

력이 이보다 더 증가하면 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

따라서, ortho 붕산의 탈수반응에 의한 meta 붕산의 제조에서는 반응압력을 700 mmHg-720 mmHg 정도로 유지하는 것이 적합하다고 할 수 있다.

반응압력이 760 mmHg인 조건에서는, ortho 붕산의 탈수반응에 의해 생성된 meta 붕산이 다시 반응하여 무수붕산으로 진행되는 반응의 전환율인 x_B 의 값이 증가하기 때문에 오히려 순수 meta 붕산으로의 반응전환율은 감소하는 결과가 되었다.

3-2-4. 슬러리농도의 영향

붕산의 슬러리농도는 n-파라핀 250 ml에 혼합되는 ortho 붕산의 무게에 따라 결정하였는데, 이 슬러리농도가 붕산의 탈수반응전환율에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 붕산 탈수반응의 전환율은 슬러리농도가 8 wt%에 28 wt%까지 증가함에 따라 큰 변화없이 완만하게 감소하였으나, 38 wt%의 조건에서는 상대적으로 전환율의 감소폭이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 meta 붕산의 수용도 슬러리의 농도가 20-30 wt%의 범위에서 최대값을 나타내고 있으므로[2,3], meta 붕산의 제조공정에서 ortho 붕산의 탈수반응 전환율을 0.85 이상 유지하고 meta 붕산의 수율 및 생산량도 증대시키기 위한 최적의 붕산 슬러리농도는 대략 25-28 wt%로 사료된다. 물론 이와 같은 결과는 일반적인 혼합기의 조건에서이며, 슬러리의 농도에 의해 슬러리상 자체의 유동형태에 큰 영향을 미치지 않는 범위로 판단된다.

3-2-5. 입자크기의 영향

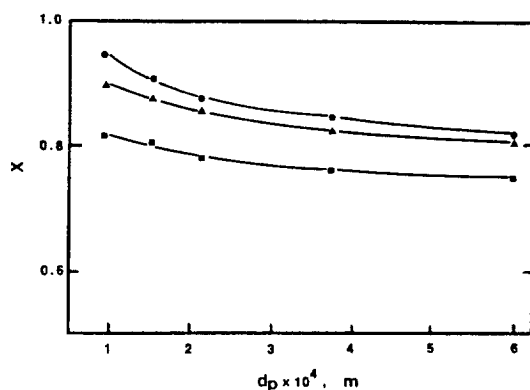


Fig. 10. Effects of d_p on X in dehydration of boric acid ($P=700\text{ mmHg}$, $t=40\text{ min}$, $R=700\text{ rpm}$).

	●	▲	■
$T(^{\circ}\text{C})$: 140	: 140	: 135
$S(\text{wt}\%)$: 18	: 28	: 38

붕산입자의 평균크기가 ortho 붕산의 탈수반응 전환율에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 일반적인 액체-고체의 불균일 반응에서 나타나는 것처럼 붕산입자의 크기가 증가함에 따라 탈수반응의 전환율은 단조감소하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 이와 같은 반응을 수행하는 공정에서 반응전환율 0.85 이상 유지하려면, 공급되는 붕산원료의 분쇄가 필요없는 경우 붕산의 직경이 0.35 mm 이하이면 적절한 것으로 판단되나 (Fig. 10), 공업적으로 생산되는 붕산원료를 분쇄하여 입자의 직경을 줄여야 할 경우에는 분쇄비용을 감안하여 대체로 직경이 0.20-0.35 mm의 붕산을 원료로 사용하는 것이 타당하리라 사료된다.

3-2-6. 교반속도의 영향

붕산의 탈수반응에서 교반속도가 반응전환율에 미치는 영향을 Fig. 11에 나타내었다. n-파라핀의 존재하에서 붕산의 탈수반응같은 불균일계 반응에서 반응물들의 교반속도의 증가는 반응물 상호간의 접촉효율을 증가시킬 뿐만 아니라 입자의 표면에 형성되는 액체막의 두께를 감소시켜 표면에서의 물질전달 저항을 줄여주기 때문에 일반적으로 반응전환율을 증가시켜주는 결과가 된다. 본 실험의 결과도 이와 유사한 이유때문에 교반속도가 300 rpm에서 900 rpm까지 증가하여 감에 따라 반응전환율은 점차적으로 증가하였다. 여러 반응의 조건하에서 반응전환율을 0.85 이상 유지하기 위해선 교반속도가 700-800 rpm 정도가 적당한 것으로 판단된다.

3-3. 액체-고체입자 접촉반응의 모델 적용 [4]

n-파라핀 존재하에서 붕산의 탈수반응 결과 붕산입자의 크기에는 큰 변화가 없었으나, Fig. 3에서 볼 수

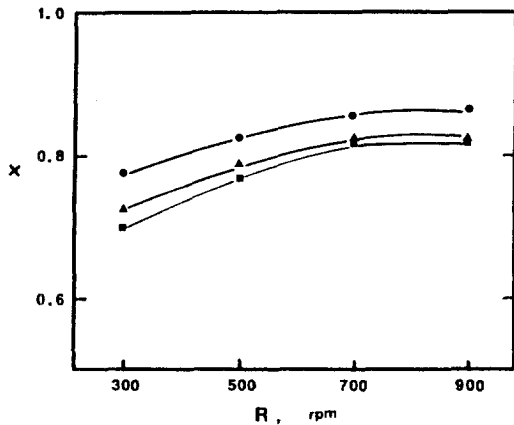


Fig. 11. Effects of R on X in dehydration of boric acid ($T=140^{\circ}\text{C}$, $P=700\text{ mmHg}$, $t=40\text{ min}$, $S=28\text{ wt\%}$).

● ▲ ■
 $d_p \times 10^4 (\text{m}) : 0.215 \quad 0.375 \quad 0.600$

있듯이 탈수반응이 진행되면서 봉산입자 내부에 작은 pore들이 형성되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 계에 일반적으로 유체-고체입자의 불균일계 반응 모델을 적용시킬 수 있으므로[4,5], 이 모델을 본 연구의 결과에 적용시켰다. 탈수반응이 진행되는 동안 봉산입자 1개에 대한 비정상상태의 물질수지를 식 (5)와 같이 세울 수 있는데,

$$\frac{d}{dt} (4/3 \pi r^3 \rho_B / M_B) = -4 \pi r^2 K_s C_{pr} \quad (5)$$

여기서, r 은 미반응 봉산 core의 반경이고, C_{pr} 은 그 지점에서의 농도, K_s 는 반응속도정수, 그리고 M_B 와 ρ_B 는 각각 봉산의 분자량과 밀도를 나타낸다.

한편, 봉산입자에서의 탈수반응속도는 봉산입자에서의 반응속도, 탈수된 물의 봉산입자내부에서의 확산속도 그리고 탈수된 물이 봉산입자 주위에 형성된 n-파라핀 막에서 전달되는 속도 등 세단계로 해석될 수 있으며 이들 각 단계의 속도식은 각각 식 (6)-(8)과 같이 쓸 수 있다.

$$-r_R = 4 \pi r^2 K_s C_{pr} \quad (6)$$

$$-r_D = 4 \pi r^2 D \left. \frac{dC_p}{dr} \right|_{r=r} \quad (7)$$

$$-r_M = 4 \pi R^2 K_x (C_p - C_{ps}) \quad (8)$$

여기서 C_p 는 bulk 영역에서의 파라핀의 농도, C_{ps} 는 봉산입자와의 접촉면에서 파라핀의 농도 그리고 C_{pr} 은

미반응 봉산 core에서의 파라핀의 농도를 나타내며, K_s 는 물질전달계수, D 는 확산계수 그리고 R 은 봉산의 초기반경을 나타낸다.

반응이 진행되면서 반응속도를 결정하는 위의 3단계를 pseudo-steady state로 가정하면, 식 (9)와 같이 되며,

$$-r_R = -r_D = -r_M \quad (9)$$

이로부터 미반응 봉산입자의 core에서의 파라핀의 농도 C_{pr} 은 식 (10)과 같이 얻을 수 있다[4].

$$C_{pr} = \frac{C_p}{1 + \frac{K_s}{K_g} \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \frac{K_s}{D} r(1-r/R)} \quad (10)$$

따라서, 식 (5)와 (10)으로부터 봉산의 미반응 core의 크기의 반응시간에 따른 변화를 식 (11)과 같을 수 있으며,

$$\frac{dr}{dt} = - \left(\frac{M_B K_s}{\rho_B} \right) \frac{C_p}{1 + \frac{K_s}{K_g} \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \frac{K_s}{D} r(1-r/R)} \quad (11)$$

이를 풀면 반응시간 t 와 봉산의 미반응 core의 크기와와 관계를 식 (12)와 같이 얻을 수 있다.

$$t = \frac{\rho_B R}{M_B C_p} \left(1 - \frac{r}{R} \right) \left\{ \frac{1}{K_s} + \frac{1}{3K_g} \left[1 + \frac{r}{R} + \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] + \frac{R}{6D} \left[1 + \frac{r}{R} - 2 \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (12)$$

식 (12)에서 반응이 완전히 진행되는데 걸리는 시간 τ 를 식 (13)과 같이 쓸 수 있다.

$$\tau = \frac{\rho_B R}{M_B C_p} \left[\frac{1}{K_s} + \frac{1}{3K_g} + \frac{R}{6D} \right] \quad (13)$$

한편 봉산의 반응전환율을 X 라면 X 는 미반응 core의 반경 r 의 함수로 식 (15)와 같이 쓸 수 있으므로

$$X = 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \quad (14)$$

식 (12)와 (14)에서 반응시간과 반응전환율의 관계식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$t = \frac{\rho_B R}{M_B C_p} \left\{ 1 - (1-X)^{1/3} \right\} \left\{ \frac{1}{K_s} + \frac{1}{3K_g} [1 + (1-X)^{1/3}] + (1-X)^{2/3} \right\} + \frac{R}{6D} [1 + (1-X)^{1/3} - 2(1-X)^{2/3}] \quad (15)$$

식 (15)에서 봉산입자 내부에서 탈수된 물의 diffusion이

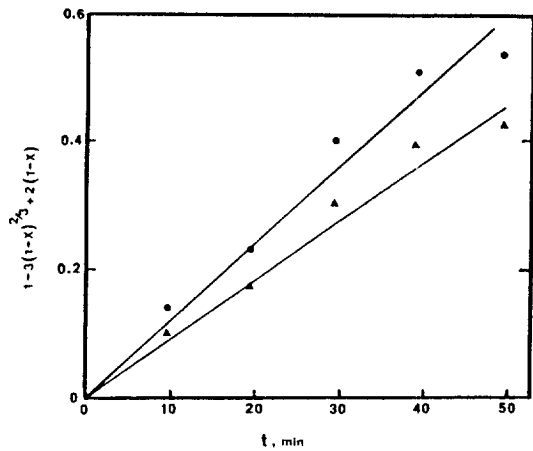


Fig. 12. Plots of limiting case of diffusion control ($P=700$ mmHg, $R=700$ rpm, $T=135^\circ\text{C}$, $S=28$ wt%).

$d_p \times 10^4 (\text{m})$: \bullet 0.153 \blacktriangle 0.600

전체반응속도의 율속단계라면 식 (15)는 식 (16)과 같이 되며,

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6M_B D C_p} (1-r/R) \left[1 + \frac{r}{R} - 2 \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (16)$$

이 경우 식 (13)과 (16)으로부터

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (17)$$

을 얻을 수 있다.

본 연구의 실험결과를 식 (17)에 적용하여 plot해 본 결과 Fig. 12에서 보는 바와 같이 이 식에 잘 맞는 것을 알 수 있으며 Fig. 12의 각 조건에서의 직선들의 기울기의 역이 그 반응조건에서의 반응이 완결되는데 걸리는 시간 τ 라 할 수 있다. Fig. 12로부터 얻은 반응의 완결 시간은 입자의 직경이 0.153 mm인 경우 83 min 그리고 입자의 직경이 0.600 mm인 경우 111 min이었으며, 이들값은 시간의 변화에 따라 측정된 전환율의 변화곡선으로부터 예측되는 반응의 완결시간과도 근사한 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

이와 같은 실험실적 규모에서 수행한 ortho 봉산의 탈수에 의한 meta 봉산의 생성반응에서 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있다.

(1) Ortho 봉산의 탈수반응에서 제어될 수 있는 조

작변수는 반응시간, 온도, 압력, 슬러리농도, 입자의 크기 및 교반속도 등이었으며, 이들 변수들 중 특히 반응온도와 압력이 주요변수로 작용하였고, 반응전환율도 이들 변수의 변화에 따라 민감하게 변화하였다.

(2) 반응온도가 145°C 이상되거나, 반응압력이 760 mmHg 이상되는 반응조건에서는 ortho 봉산의 탈수반응에 의해 생성된 meta 봉산이 다시 무수봉산으로 되는 반응의 증가에 따라 순수 meta 봉산의 생성전환율을 감소시켰다.

(3) n-파라핀에 의한 ortho 봉산의 탈수반응은 액체-고체입자의 불균일계 반응 모델로 해석이 가능하였으며, 특히 봉산입자의 미반응 core에서의 확산이 전체반응속도를 결정하는 율속단계로 작용하는 것으로 나타났다.

(4) 본 연구에서 고려한 조작변수들의 최적조건은 다음과 같았다.

반응시간 : 35-40분

반응온도 : $135-140^\circ\text{C}$

교반속도 : 700-800 rpm

슬러리농도 : 25-28 wt%

봉산입자의 크기 : 0.20-0.35 mm

반응압력 : 700-720 mmHg

NOMENCLATURE

d_A : lattice spacing [\AA]

C_p : concentration of paraffin at the bulk region [mol/l]

C_{pr} : concentration of paraffin at the unreacted core [mol/l]

C_{ps} : concentration of paraffin at the particle surface [mol/l]

D : diffusion coefficient [m^2/s]

I : intensity [count/s]

k_g : mass transfer coefficient [m/s]

k_s : reaction rate constant [m/s]

M_B : molecular weight of particle [kg]

P : pressure [mm Hg]

R : mixing intensity [rpm]

r : radius of unreacted core of particle [m]

r_D : diffusion rate [mol/s]

r_M : mass transfer rate [mol/s]

r_R : chemical reaction rate [mol/s]

S : slurry content [wt%]

T : temperature [$^\circ\text{K}$]

t : reaction time [s]

X : fractional conversion

x_A : fractional conversion

x_B : fractional conversion

Greek Letters

ρ_B : density of particle [kg/m^3]

τ : time required for the complete reaction [s]

REFERENCES

1. Kurata, N. and Koshida, K.: H. P.(Jan.), 629(1978).
2. Kodo, M., Kaneko, S. and Kurata, N.: 油化學, **24**, 427(1975).
3. Lee, K. W., Choi, M. J. and Choi, C. S.: "A Study on Manufacturing Process for Secondary Fatty Alcohols", Report to MOST(1984).
4. Carberry, J. J.: "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, N. Y.(1976).
5. Levenspiel, O.: Chemical Reacting Engineering", John Wiley & Sons, Inc., N. Y.(1972).