

Titanium Tetraisopropoxide의 열분해 반응속도

문원석 · 김기영 · 박승빈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1994년 2월 1일 접수, 1995년 5월 8일 채택)

Kinetics of Titanium Tetraisopropoxide Pyrolysis

Won Seok Moon, Ki Young Kim and Seung Bin Park[†]

Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea
(Received 1 February 1994; accepted 8 May 1995)

요 약

TiO₂로 코팅된 회분식 반응기를 사용하여 titanium tetraisopropoxide(TTIP)의 열분해 반응을 연구하였다. 실험온도는 240, 270, 290, 310°C이고 TTIP의 초기농도는 2.78×10^{-7} , 5.56×10^{-7} , 1.11×10^{-6} mol/cm³이었다. TTIP의 열분해 반응은 실험조건하에서 불균일 반응이 더 우세하게 일어났으며 표면에 코팅된 TiO₂에 의해서 촉진되었다. 반응분위기로 사용한 불활성기체는 알곤, 헬륨, 질소였으나 기체의 종류는 반응경로 및 속도에 영향을 주지 않았다. 실험적으로 얻은 TTIP 열분해 반응차수는 모두 1차였으며, 반응기 표면에 코팅된 TiO₂로의 TTIP의 흡착이 율속단계이다. 회분식 반응기에서 결정된 속도식은 흐름 반응기의 거동을 잘 예측하였다.

Abstract—Pyrolysis of titanium tetraisopropoxide(TTIP) was studied using batch-type reactor coated with TiO₂. The reaction temperatures were 240, 270, 290, 310°C and the initial concentration of TTIP was 2.78×10^{-7} mol/cm³. The contribution of heterogeneous reaction to the pyrolysis of TTIP was more significant than homogeneous one in the experimental range and the thermal decomposition of TTIP was catalysed by TiO₂ coated on reactor surface. Inert gases(Ar, He, N₂) which were used as reaction atmosphere had no effect on reaction path or rate of reaction. The reaction was first order with respect to TTIP and the rate limiting step was the adsorption of TTIP on TiO₂ coated reactor wall. The rate equation obtained from the batch-type reactor predicts reasonably the final conversion of the flow reactor.

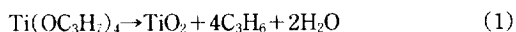
1. 서 론

초미립자는 벌크(bulk)물질과 비교해 볼 때, 전체 구성원자 중 표면에 노출된 원자의 수가 상대적으로 많기 때문에 응집강화, 근접원자간의 거리 축소 및 높은 이온화 포텐셜 등 벌크(bulk)물질과는 다른 물리적, 화학적 성질을 나타낸다[1, 2]. 이러한 물성의 변화는 초미립자를 이루는 원자의 수 즉, 입자의 크기에 크게 의존한다. 따라서 재현성있게 물성을 제어하기 위해서는

입자의 크기를 조절할 수 있어야 한다. 현재 초미립자를 제조하기 위해서 사용되는 공정에는 기계적 분쇄법, 액상공정인 졸-겔법, 기상공정인 에어로졸 공정 등이 있다. 이 중 에어로졸 공정은 공정이 단순하기 때문에 대규모의 생산을 위해서 가장 유망하다. 에어로졸 공정을 이용하여 생산되고 있는 세라믹 분말로는 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 등이 있으며 이 중에서 TiO₂가 가장 대표적이다 [3].

TiO₂는 유전상수값이 높고 굴절률이 크며, 화학적

안정성이 뛰어난 특성을 가지고 있기 때문에 여러 가지 전자재료로의 응용이 모색되고 있다[4]. 또한 나노미터 크기의 TiO_2 입자는 자외선 영역에서 뛰어난 광흡수 특성을 나타낸다[5]. TiO_2 박막 또는 입자의 제조에 많이 사용되는 전구체는 금속 알콕사이드와 금속 염화물이다. 이 중 알콕사이드는 끓는 점과 열분해 반응온도가 더 낮기 때문에 다양한 결정상의 입자를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서 알콕사이드의 기상 분해 반응으로부터 TiO_2 입자를 만들기 위해 사용한 전구체는 titanium tetraisopropoxide (TTIP, Aldrich사, 97%)이다. TTIP의 열분해 반응은 다음과 같다.



TTIP의 열분해 반응을 이용하여 TiO_2 를 제조하는 연구는 1960년대부터 행해져 왔지만 분해 반응속도식은 명확하게 밝혀져 있지 않다. 또한 지금까지 TTIP의 열분해 반응속도식에 대한 연구는 모두 흐름 반응기에서 행해졌는데[4, 6-10], 흐름 반응기에서는 운반기체의 흐름에 의한 영향이 중첩되기 때문에 해석에 어려움이 따른다.

Griffin 등[4]은 2 torr 이하의 저압시스템에서 TTIP 분해반응의 메카니즘을 연구하여 TTIP의 분해반응이 고온의 저압 시스템에서는 TTIP 농도에 대해서 2차 반응이고 저온, 상압의 경우는 0차 반응이라고 보고했다. Griffin 등은 반응표면으로 구리를 사용하였는데, 이들에 의해서 제안된 TTIP의 분해 메카니즘은 기상의 TTIP가 활성화되고, 활성화된 TTIP가 표면에 흡착하여 분해반응을 일으킨다는 것이다. Kanai 등[10]에 의하면 TTIP의 분해반응은 초기에는 기상 균일분해반응에 의해 비교적 느린 속도로 반응이 진행되며, 반응이 어느 정도 진행된 후에는 생성된 TiO_2 입자가 반응기 관벽에 붙어 반응에 촉매로 참여하므로 반응속도가 증가한다고 하였다. 그리고, 이 때의 반응차수는 일반적인 기상분해 반응에서 예측할 수 있는 1차가 아니라 0.5차라고 보고되었다. 그러나 이는 TTIP의 기상 열분해 반응에 의해 얻어진 반응속도가 아니라 TiO_2 표면에서 일어난 촉매 반응속도이다. 또한 흐름식 에어로졸 반응기를 이용한 Okuyama 등[2]의 TiO_2 제조반응 및 입자크기의 모사도 반응의 전화율이 거의 1에 가까운, 즉 입자 생성 수율이 높은 조건에서 얻어진 것이므로 TTIP 분해 속도론에 관한 정보를 얻기에는 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 회분식 반응기를 사용하여, TiO_2 입자를 제조하는 흐름 반응기에 적용할 수 있는 속도식을 얻었다. TTIP의 열분해 반응은 빠르게 일어나는 반응이기 때문에 시간에 따른 농도의 변화를 측정해서 속도를 구하기는 어렵지만 반응 전후의 몰수 변화가

크다는 점에 착안하여 정적(constant volume) 회분식 반응기의 압력 변화로부터 반응속도를 측정하였다. 또한 이 때 얻어진 반응속도 상수를 사용하여 흐름 반응기의 운전결과를 예측하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

2-1-1. 회분식 반응기

본 연구에 사용된 회분식 반응기는 크게 기체 전처리 부분, 반응기 그리고 검출기 부분으로 나누어 진다. 장치의 개략적인 구성도는 Fig. 1과 같다.

본 실험의 원료물질로 사용되는 TTIP는 공기 중의 수증기와 급격하게 수화반응을 일으키며, 또한 산소 기체가 존재하는 경우 TTIP의 열분해 반응경로가 달라지므로 반응기에 유입되는 기체의 전처리가 필요하다. 기체 전처리에는 활성구리분말과 실리카 겔을 사용하였다.

반응기는 한 쪽 끝이 막힌 원통형이며, 길이 220 mm의 1 1/2 schedule 40 스테인레스 강 파이프를 사용해서 제작했다. 내부 관찰 및 청소 등이 용이하도록 반응기 입구에는 나사홈을 내어서 윗덮개를 열고 닫을 수 있게 하였다. 윗덮개 부분은 기체 유입구와 배출구, 열전쌍 삽입구, TTIP 주입구로 구성되어 있다. 반응기 내부에는 반응기 내벽의 오염을 방지하고, 반응표면을 균일하게 유지하기 위해서 외경 38 mm의 유리판(pyrex)을 삽입하였다. 반응기의 전체부피는 233 cm^3 이고, 반응표면으로 사용되는 유리판의 표면적은 214 cm^2 이다. 반응기의 가열에는 원통형의 블럭 가열기를 사용했으며, 반응기의 온도는 반응기 바닥으로부터 9 cm 지점의 온도를 읽어 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 범위에서 제어하였다.

검출기 부분은 디지털 압력계와 ADC(Analog-to-Digital Converter)를 통해 연결된 컴퓨터로 구성된다. 실험에 사용된 디지털 압력계의 작동범위는 0-30 psia이고 출력신호의 범위는 1-5 V이다. 시스템 변화에 대한 디지털 압력계의 응답특성은 물의 기화반응을 모델로 삼아서 조사했다. 물의 기화반응을 계단 변화(step change)로 가정하고 1차의 응답곡선을 가정했을 때, 실험적으로 결정된 시간 상수(time constant)는 0.412초이다. 자료 저장 및 처리에 사용된 컴퓨터는 PC-AT 호환기종이고, ADC 제어용 프로그램은 ADC와 함께 공급된 프로그램을 수정하여 사용하였다.

2-1-2. 흐름 반응기

본 실험에 사용된 흐름 반응기의 개략적인 구성도는 Fig. 2와 같다. 흐름 반응기는 크게 기체 전처리 부분과 기체 유량 조절부, 반응물 주입부, 반응기, 채집 장치로

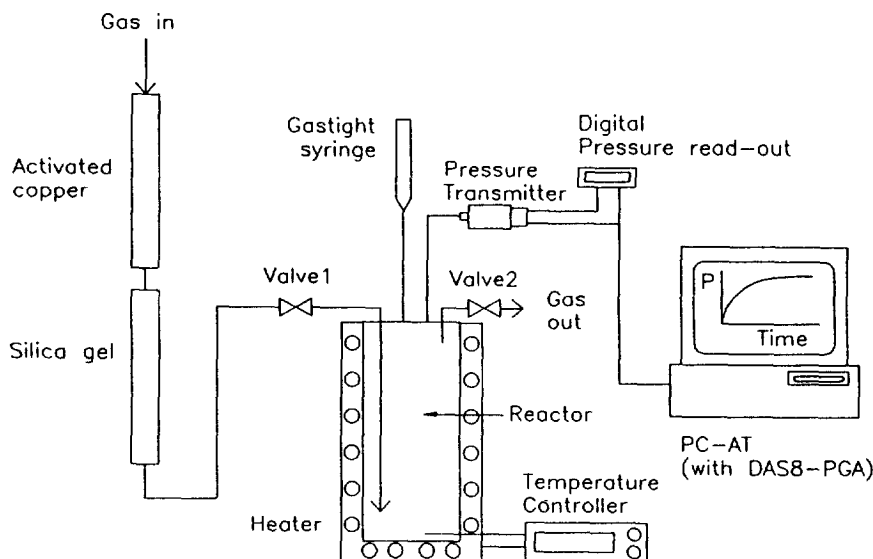


Fig. 1. Schematic diagram for batch reactor system.

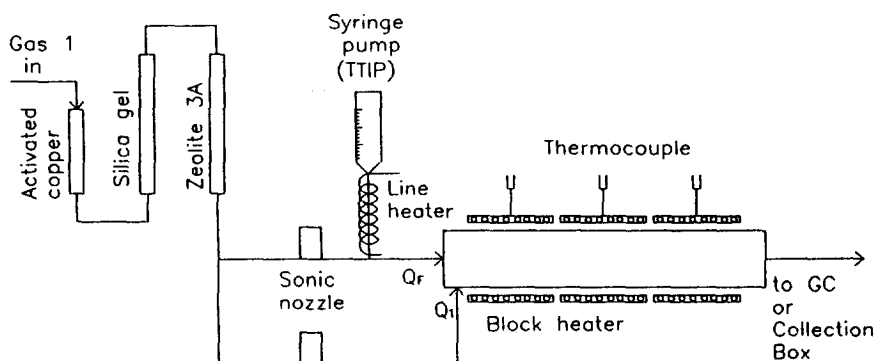


Fig. 2. Schematic diagram for flow reactor system.

구성된다.

기체 전처리 부분은 1/2" 스테인레스 강 튜브로 제작되었으며 충전물로는 활성구리분말, 실리카 겔 그리고 제올라이트 3A를 사용했다.

기체 유량은 음속 노즐에 의해서 정확하게 조절된다. 실험에 사용된 음속 노즐은 외경 4 mm 유리관(pyrex)의 한 쪽 끝을 노즐로 만들어서 제작한 것이며 상단부의 압력에 따라서 유량이 선형적으로 변한다. 상단부의 압력을 조절하기 위해서 유량이 큰 경우는 볼 밸브를 사용했고 유량이 작은 경우는 미세한 조절이 가능하도록 마이크로 니들 밸브를 사용했다.

반응물 주입에 사용되는 syringe pump의 공급가능 범위는 최소유량 0.00085 ml/min이고 최대 1.7 ml/min

이다. Syringe pump로부터 주입되는 TTIP는 운반기체와 함께 열선으로 가열된 튜브를 통해 반응기로 유입된다. 튜브의 온도는 열전쌍을 사용해서 읽었으며 열선의 출력은 TTIP의 증기압을 고려하여 주입되는 공급물이 모두 증발할 수 있는 온도가 유지되도록 가변 변압기(1차전압 110 V, 출력전압 0-130 V)를 사용해서 조절했다.

반응기는 전체길이 59 cm, 내경 5.25 cm인 스테인레스 강 파이프이며, 이 중에서 가열부의 길이는 49 cm이다. 반응기 내벽의 오염을 방지하고 쉽게 청소할 수 있도록 반응기의 내부에 유리관(pyrex)을 삽입하였다. 반응기의 외벽은 독립적으로 조절되는 3개의 블록 가열기에 의해서 가열된다. 각 가열기의 길이는 15 cm이고 220 V,

1000 W 용량이다. 반응기로 유입되는 흐름 중 Q_F 는 공급물의 흐름이고, Q_1 은 반응기로 유입된 공급물이 반응기 내에서 충분한 유속을 가질 수 있도록 도입된 흐름이다.

생성되는 입자는 반응기 출구에서 열영동을 이용하여 채집하였고, 전화를 계산을 위한 가스 크로마토그래피 시료도 반응기 출구에서 채취하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 회분식 반응기

반응기의 온도가 원하는 온도에 도달한 후에 반응 분위기로 사용하고자 하는 불활성 기체를 150-200 cm³/min 정도의 유량으로 5분 이상 충분히 흘려준다. 반응기의 부피가 233 cm³이므로 반응기 안에서의 혼합 효과를 고려하더라도 5분 이상 흘려주면 반응기 내에는 반응 분위기로 사용하고자 하는 기체만이 존재한다. 충분한 퍼지(purging) 이후에 자료 획득 프로그램을 시작시킨다. 기체를 흘리면서 먼저 기체 유입구 쪽의 밸브를 닫고 출구쪽의 밸브를 닫아, 반응기 내에 기체의 흐름이 없게 된 후에도 대기압 상태를 유지하도록 한다. TTIP는 syringe를 사용해서 필요량을 정량하여 주입한다. 사용한 syringe는 대기 중에 노출시켜 놓으면 잔류 TTIP와 대기 중의 수증기가 수화반응을 일으키므로 TTIP 용액 중에 담가 놓거나 에틸 알코올로 세척해 놓아야 한다.

반응기의 내부 압력 변화로부터 반응의 진행을 모니터링하며, 압력의 증가가 멈추게 되면 자료 획득 프로그램을 중단시킨 이후에 기체 출구 쪽의 밸브를 먼저 열어 생성기체를 배출하고 기체 유입구의 밸브를 열어 다시 반응기를 퍼지한다.

본 실험에서는 반응분위기로 알곤, 헬륨, 질소의 3가지 불활성 기체를 사용하였다. 실험온도는 각각 240, 270, 290, 310°C이고, 이 때 TTIP의 초기농도를 2.78×10^{-7} , 5.56×10^{-7} , 1.11×10^{-6} mol/cm³로 바꾸어 가면서 사용했다.

한편, 재현성있는 결과를 얻기 위해서 새로운 반응기를 운전할 때는 반응속도를 측정하며 그 반응속도가 재현성이 있을 때까지 코팅을 반복한다. 모든 실험은 스테인레스 강 재질의 회분식 반응기의 유리관 내벽이 TiO₂에 의해서 충분히 코팅되어 더 이상 반응속도의 증가가 없다고 판단되는 조건에서 행하였다.

2-2-2. 흐름 반응기

흐름 반응기에서는 반응기의 온도를 210°C에서부터 450°C까지 변화시키고, 각 온도에서 TTIP의 유입유량을 0.02 ml/min와 0.03263 ml/min로 바꾸어 가면서 실험했다. 반응생성기체를 채취하고, 가스 크로마토그래프(HP

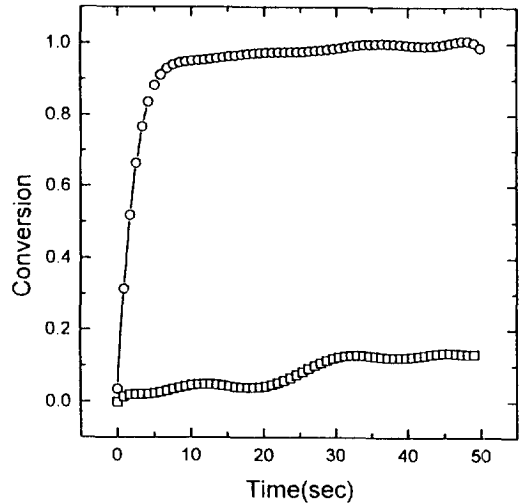


Fig. 3. Effect of surface condition on decomposition of TTIP.

(□: Clean surface, $C_{TTIP,0} = 4.03 \times 10^{-7}$ mol/cm³, ○: TiO₂ coated surface, $C_{TTIP,0} = 2.78 \times 10^{-7}$ mol/cm³, $P_{T,0} = 1$ atm, $T = 290^\circ\text{C}$)

5890 series II)를 사용하여 TTIP의 열분해 반응에 의해 생성되는 프로필렌의 피크를 분석함으로써 반응에 소모된 TTIP의 양을 알 수 있고 이로부터 전화율을 계산했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TiO₂ 코팅의 존재에 따른 TTIP 분해 반응속도의 변화

TTIP의 끓는 점은 232°C이며 이 온도 이상에서 열분해반응이 일어난다. Komiyama와 Kanai 등[9, 10]의 결과에 따르면, TiO₂가 반응기 내벽 표면에 존재하지 않을 때는 반응기 온도가 370°C일 때까지 TTIP 분해반응이 전혀 일어나지 않고, 370°C 이상에서 서서히 반응속도가 증가하다가 450°C부터 급격한 증가를 보인다. 반면 TiO₂ 코팅이 되어 있는 반응기에서는 260°C에서도 50%의 전화율을 얻을 수 있다. 본 실험에서는 반응온도를 290°C로 하여 TiO₂ 코팅이 되어 있지 않은 깨끗한 표면에서 분해 반응을 관찰하였다. 실험결과 TiO₂ 코팅이 되어 있지 않은 깨끗한 표면에서는 TTIP의 분해반응이 거의 일어나지 않았고 코팅이 충분히 되어 있는 반응기에서는 훨씬 빠르게 분해 반응이 일어남을 확인하였다(Fig. 3).

깨끗한 표면에서 반응이 전혀 일어나지 않는다고 보고한 Komiyama 등의 결과는 체류시간 4.9초의 흐름

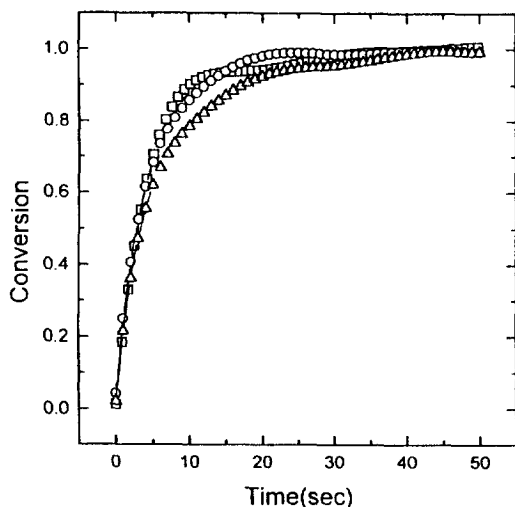


Fig. 4. Decomposition of TTIP.

($C_{TTIP,0} = 5.56 \times 10^{-7}$ mol/cm³, $P_{T,0} = 1$ atm, $T = 290$ °C, \square : Ar, \circ : He, \triangle : N₂)

반응기에서 얻어진 것이고, 회분식 반응기에서 실험한 결과는 시간이 지남에 따라서 반응이 서서히 일어남을 나타낸다. 이것은 초기에 균일반응에 의해서 생성된 TiO₂에 의해 반응이 촉진되기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

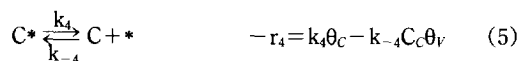
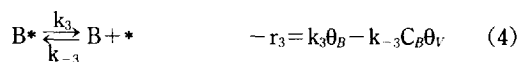
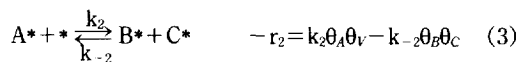
TTIP의 분해 반응은 기상에서 일어나는 균일 반응에 의한 것과 기상의 핵생성 입자 또는 벽면에서 일어나는 불균일 반응에 의한 것이 함께 나타난다. TiO₂가 코팅되어진 반응기에서 얻은 전화율의 결과로부터 깨끗한 표면에서 얻은 결과를 빼면, 불균일 반응에 의한 전화율 변화를 얻을 수 있다. 본 실험조건 하에서 불균일 반응이 기상의 균일 반응에 비해 TTIP의 열분해 반응에 더 많이 기여하고 있음을 나타낸다. Komiyama 등의 결과와 본 연구의 실험결과로부터 분해 반응 실험의 온도영역인 240-310°C 사이에서 TTIP는 주로 불균일 반응에 의해 분해된다고 생각할 수 있다.

3-2. TTIP 분해 반응 실험결과

Fig. 4는 불활성 기체의 종류를 변화시킬 때, 시간에 따른 TTIP 열분해 반응의 전화율 변화를 나타내고 있다. 이 결과로부터 적분법을 사용하여 반응속도를 구했다.

불균일 반응이 일어나는 경우에 간단히 흡착, 1차의 표면반응, 탈착으로 이루어지는 반응경로를 생각해 보면, 흡착과 표면반응 중에서 어느 것이 율속단계인가에 따라서 겉보기 반응차수가 달라진다. Kanai[10]가 제안한 TTIP의 표면분해 반응 메커니즘을 기초로 다음과 같은 반응경로를 가정할 수 있다. 여기서 A는 Ti(OC₃H₇)₄, B는 C₃H₆, C는 H₂O이다. 반응경로를 다음과 같이

가정하면,



여기에서 *는 표면에 코팅되어 흡착점으로 작용하는 TiO₂를 나타낸다.

A의 흡착이 율속단계일 때

$$-r_2 = -r_3 = -r_4 = 0 \quad (6)$$

$$-r_1 = \frac{k_1 C_T \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K_1 K_2 K_3 K_4} \right)}{1 + \frac{C_B C_C}{K_2 K_3 K_4} + \frac{C_B}{K_3} \frac{C_C}{K_4}} = \frac{k_a \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K_{eq}} \right)}{1 + \frac{C_B C_C}{K_2 K_3 K_4} + \frac{C_B}{K_3} \frac{C_C}{K_4}} \quad (7)$$

여기서 C_A , C_B , C_C 는 각 물질의 농도를 나타내고 C_T 는 흡착점의 전체농도, θ_A , θ_B , θ_C , θ_V 는 각각 흡착된 각 물질의 표면농도를 나타낸다. K_1 , K_2 , K_3 , K_4 는 각각 흡착과 표면반응, 탈착에서의 평형상수이고, K_{eq} 는 전체 반응의 평형상수이며 다음과 같이 주어진다.

$$K_{eq} = K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (8)$$

만일, 반응 초기이거나($C_B = C_C = 0$) 흡착 이후의 단계에서 K_2 , K_3 , K_4 가 큰 값이라면(즉, 역반응이 무시되는 경우) TTIP의 분해는 TTIP 농도에 대해 1차이다. 기타 흡착 이외의 단계가 율속단계라면 1차의 반응차수가 얻어지지 않는다.

이런 논의를 바탕으로 반응차수로서 0.5차, 1차, 2차를 가정하고 실험결과에 적용해 보면, 모든 반응 결과는 반응속도가 TTIP의 농도에 대해 1차 근방이라는 것을 나타내고 있다.

실험결과로부터 얻은 초기반응속도를 이용하여 차수를 결정할 때에도 같은 결과를 얻는다. 전화율 20% 미만을 반응초기상태로 정의하면, 초기 패턴이 거의 일치함을 알 수 있다. 반응차수가 1차일 때, 초기반응속도는 반응물의 초기농도와 전화율의 변화율의 곱으로 나타나므로 초기반응속도는 반응물의 초기농도에 따라 선형적으로 증가한다. 이러한 두 결과로부터 실험적으로 결정된 겉보기 반응차수는 1차이다.

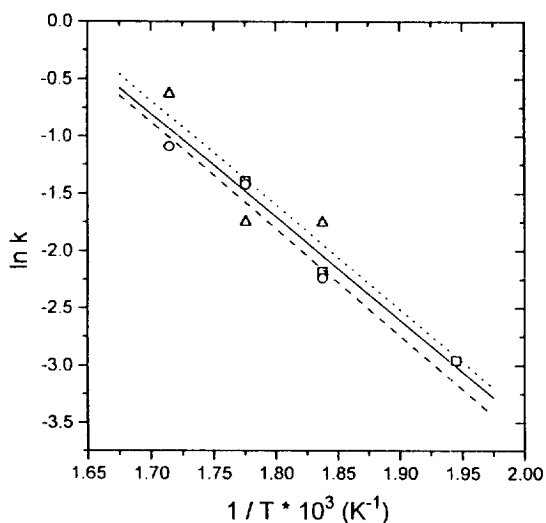


Fig. 5. Arrhenius plot for each gas.

(□: Ar, ○: He, △: N₂)

불균일 반응이 더 우세한 반응경로임에도 불구하고 1차의 속도식이 얻어지는 것은 분해 반응의 단계 중에서 표면으로의 흡착이 율속단계가 되기 때문이며, 반응기 내벽 근처에서 확산에 대한 저항이 크다고 생각할 수 있다. 그러나 이 때 실제로 표면에서 일어나는 반응에 대한 정보는 명확하지 않다. 표면에 흡착한 TTIP가 다른 흡착점과 반응하여 최종 생성물인 물과 프로필렌이 생성되는 것인지 아니면, TTIP의 알콕시기 중에서 일부만 분해된 중간 생성물이 탈착하여 기상에서 분해되는 것인지는 현 단계에서 알 수 없다. 그러나, 분해 반응이 전적으로 반응기 내벽의 표면에서만 일어나지 않는다는 것은 필립뿐 아니라 입자 형태의 TiO₂도 형성한다는 점에서 확실하다.

각 온도에서 얻은 반응속도로부터 Arrhenius plot을 하면 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 기체의 종류에 따른 Arrhenius plot을 Fig. 5에 나타내었다. 기체의 종류가 변하더라도 기울기 즉, 반응의 활성화 에너지는 변화하지 않는다. 반응의 경로가 달라지면 활성화 에너지는 다른 값을 갖게 되므로 이 결과에서 기체의 종류에 따른 반응경로의 차이는 없다고 생각할 수 있다. 또한 반응속도는 실험오차 범위 내에서 기체의 종류에 관계없이 일정하다. 따라서, 불활성 기체의 종류는 반응에 영향을 미치지 않는다고 결론지을 수 있다. 실험적으로 결정된 활성화 에너지는 알곤, 헬륨, 질소 분위기에서 각각 75.4, 77.6 그리고 73.6 kJ/mol이었다.

3-3. 반응기 모델링

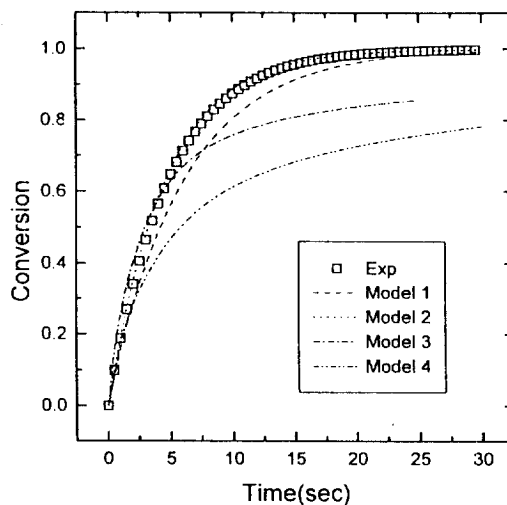


Fig. 6. Simulated conversion from each model.

반응기 모델링에 있어서 반응기 내부의 온도분포는 정상상태에 도달하여 반응 도중에는 변화하지 않는다고 가정하였고, 반응물인 TTIP는 주입구를 통해서 주입되는 순간에 반응기 내부에 균일하게 분포한다고 가정했다. 반응기의 모델링 결과는 Fig. 6에 나타냈고, 모델링에 사용한 4가지 모델은 다음과 같다. 모델 1은 등온 반응기로 가정하고 농도구배에 의한 반경 방향으로의 확산만을 고려한 것이다. 모델 3은 반응기를 축방향으로 5개의 구간으로 구분하고, 각 구간의 내에서의 온도는 일정하다고 가정하여 모델 1과 같은 방법으로 풀 것이다. 모델 1과 3에서는 농도의 식이 베셀함수(Bessel function)를 포함하는 무한급수의 형태로 주어진다. 수학계산용 프로그램인 Mathematica를 사용하여 이 급수의 20번째 항까지의 합을 구하였다. 모델 2는 벽면에서만 온도 분포가 있으며 반응기 내부는 등온이고 균일한 농도라고 가정한 것이다. 모델 2는 농도의 식이 단순한 해석적 형태로 얻어지므로 그대로 계산할 수 있다. 모델 4는 반응기 내부의 온도분포와 축방향, 반경 방향의 확산을 모두 고려한 모델이다. 모델 4는 유한차분법(finite difference method)을 사용해서 구하였다. 각 모델의 수학적 표현은 Table 1에 수록하였다. 모델에서 얻은 농도를 전체 부피에 대해서 적분해주면 물질을 얻게 되고 이것을 반응기의 압력과 연관시킬 수 있다. 각 모델에서 반응은 반응기 내벽 표면에서만 일어난다고 가정하였고, 속도 상수의 초기 가정치는 실험치를 사용하였다. 모델은 헬륨 분위기의 반응기 온도 290°C인 조건에서 평가하였다. 실험적으로 얻은 속도 상수(k)는 0.242 sec⁻¹이고, 활성화 에너지는 77.6 kJ/mol이다. 기체

Table 1. Model equations for the non-isothermal batch reactor

	Governing equation	Initial condition	Boundary condition
Model 1	$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_A}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right)$	$C_A = C_{A0}$	① $r=0, \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0$ ② $r=R_A, -D_A \frac{\partial C_A}{\partial r} = k_s C_A$
Model 2	$-\frac{dN_A}{dt} = \int_0^L k_s C_A (2\pi R_A) dz$	$C_A = C_{A0}$	
Model 3	$\frac{\partial C_{A,i}}{\partial t} = \frac{D_{A,i}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} \right)$	$C_{A,i} = C_{A0,i}$	① $r=0, \frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} = 0$ ② $r=R_A, -D_{A,i} \frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} = k_s C_{A,i}$
Model 4	$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_A}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \right)$	$y_A = y_{A0}$	① $r=0, \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0$ ② $r=R_A, -D_A \frac{\partial C_A}{\partial r} = k_s C_A$ ③ $z=0, \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$ ④ $z=L, \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$

중에서 TTIP의 확산계수는 Wilke and Lee's method [11]를 사용해서 구하였으며 이 때 확산계수는 절대온도의 3/2승에 비례한다. 290°C에서 확산계수의 추산값은 0.306 cm²/sec이다. 모델 3에서 각 구간의 확산계수의 추산값과 온도는 다음과 같다: 0.348 cm²/sec, 337°C; 0.336 cm²/sec, 323°C; 0.311 cm²/sec, 294°C; 0.273 cm²/sec, 252°C; 0.223 cm²/sec, 195°C. 반응기 내부에서만 반응이 일어난다고 가정하였으므로, 계산에 사용되는 반응속도상수는 반응기 내벽 면적을 기준으로 하는 반응속도상수, k_s , 이다. 반응속도상수, k_s ,와 실험적으로 결정된 반응속도상수, k ,와의 관계는 다음과 같은 식으로 구했다.

$$k_s = k \cdot \frac{R_A}{2} \quad (9)$$

k_s 값은 0.206 cm/sec이다.

반응기 내부의 초기 온도분포와 농도분포로부터 분자 확산과 내벽 표면에서 일어나는 반응을 고려한 모델 (모델 4)에서 얻은 결과는 실제 실험결과보다 더 느린 반응속도를 나타낸다. 따라서 반응기 내부에서 물질의 이동은 분자 확산보다 더 빠르게 일어나며 대류로 인해 비교적 균일한 농도를 가진다고 생각할 수 있다. 이와 같은 논의는 반응기 내부의 균일한 온도, 농도를 가정한 모델 2가 실험결과와 양호한 일치성을 보이는 것에서도 입증된다.

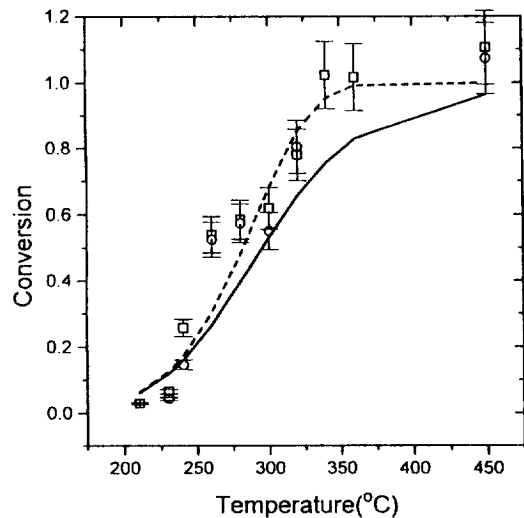


Fig. 7. Comparison between experimental results and model prediction in flow reactor.

(Inlet TTIP concentration \square : 3.1×10^{-8} mol/cm³, \circ : 5.0×10^{-8} mol/cm³, Model prediction --: CSTR,: PFR, error bars indicate $\pm 10\%$ errors)

3-4. 흐름 반응기의 실험결과와 모델 예측의 비교

회분식 반응기의 실험결과로부터 얻은 반응속도상수를 사용해서 흐름 반응기의 거동을 예측했다. 흐름 반응기를 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)와 관형 흐름

반응기(PFR)로 가정하고 주어진 온도와 유량에 대해서 얻게 되는 전화율을 계산하였다. Fig. 7은 이 계산결과와 실험결과와의 비교를 나타내고 있다. 입자제조를 위해 사용된 흐름 반응기는 PFR로 잘 설명된다.

4. 결 론

본 연구에서는 회분식 반응기를 이용하여 TTIP의 열분해 반응을 240-310°C에서 실험적으로 조사하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TTIP의 열분해 반응은 실험온도범위에서 주로 불균일 반응에 의해 일어나며, 생성된 TiO_2 는 막 또는 입자의 형태로 얻어진다. 이 결과로부터 반응기 내벽 표면에서의 불균일 반응과 기상의 핵생성 입자로부터의 불균일 반응이 동시에 일어나는 것으로 판단된다.

(2) TTIP의 열분해 반응의 겉보기반응차수는 1차이며, 활성화 에너지는 75 kJ/mol이다. 이 때 율속단계는 TTIP의 TiO_2 로 코팅된 반응기벽으로의 흡착단계이다.

(3) 반응의 분위기로 사용된 불활성 기체는 Ar, He, N_2 로, 이들 불활성 기체는 반응속도와 경로에 영향을 미치지 않음이 확인되었다.

(4) 본 연구에서 얻어진 반응속도에 대한 정보는 TTIP 분해 반응에 의한 TiO_2 입자제조에서 TTIP의 반응성을 조절하는데 이용할 수 있다.

사용기호

C_A : concentration of TTIP [mol/cm³]
 C_{Ai} : concentration of TTIP in section i [mol/cm³]
 C_{A0} : initial concentration of TTIP [mol/cm³]
 C_B : concentration of propylene [mol/cm³]
 C_C : concentration of water vapor [mol/cm³]
 D_A : molecular diffusivity of TTIP [cm²/sec]
 D_{Ai} : molecular diffusivity of TTIP in section i [cm²/sec]
 k : rate constant from experiment [1/sec]
 k_a : rate constant of adsorption [1/sec]
 K_1 : equilibrium constant for adsorption
 K_2 : equilibrium constant for surface reaction
 K_3, K_4 : equilibrium constant for desorption
 K_{eq} : overall equilibrium constant
 L : height of reactor [cm]
 R_A : radius of reactor [cm]
 S : effective surface area [cm²]
 V : volume of reactor [cm³]
 y_A : mole fraction of TTIP [-]

y_{A0} : initial mole fraction of TTIP [-]
 θ_i : surface concentration (# of sites/cm²)
 (A: TTIP, B: propylene, C: water, V: vacant site)

참고문헌

1. Boudart, M., Samant, M. G. and Ryoo, R.: "Atomic and Electronic Structure and Chemical Reactivity of Metal Clusters", *Ultramicroscopy*, 20(125) and References Therein(1986).
2. Okuyama, K., Jeung, J.-T., Kousaka, Y., Nguyen, H. V., Wu, J. J. and Flagan, R.: "Experimental Control of Ultrafine TiO_2 Particle Generation from Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide Vapor", *Chem. Eng. Sci.*, **44**(6), 1369(1989).
3. Pratsinis, S. E.: "Material Synthesis in Aerosol Reactor", *Chem. Eng. Prog.*, **62**, May(1989).
4. Griffin, G. L.: "Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO_2 from Titanium Tetraisopropoxide", *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 814(1990).
5. Ohshima, K., Tsuto, K., Okuyama, K. and Tohge, N.: "Preparation of ZnO-TiO_2 Composite Fine Particles Using the Ultrasonic Spray Pyrolysis Method and Their Characteristics on Ultraviolet Cut-off", *Aerosol Sci. Technol.*, **19**, 468(1993).
6. Sladek, K. J. and Herron, H. M.: "Titanium Dioxide Coatings", *Ind. Eng. Chem. Prf. Res. Dev.*, **11**(1), 92(1972).
7. Yokozawa, M., Iwasa, H. and Taramoto, I.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 96(1968).
8. Takahashi, Y., Suzuki, H. and Nasu, M.: "Rutile Growth at the Surface of TiO_2 Films Deposited by Vapour-phase Decomposition of Isopropyl Titanate", *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, **81**, 3117(1985).
9. Komiyama, H., Kanai, T. and Inoue, H.: "Preparation of Porous, Amorphous and Ultrafine TiO_2 Particles by Chemical Vapor Deposition", *Chem. Letters*, 1283(1984).
10. Kanai, T., Komiyama, H. and Inoue, H.: " TiO_2 Particles by Chemical Vapor Deposition-Particle Formation Mechanism and Chemical Kinetics", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**(3), 317(1985).
11. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1988).