

기포탑 반응기에서 조작변수가 meta 붕산 생성반응 전환율에 미치는 영향

조 수 행 · 도 재 범 · 강 용*

한국원자력연구소, *충남대학교 화학공학과
(1996년 3월 11일 접수, 1996년 4월 17일 채택)

Effects of Operating Variables on the Conversion of Meta Boric Acid Formation in a Bubble Column Reactor

Soo-Haeng Cho, Jae-Bum Do, and Y. Kang*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Chungnam Univ., Taejeon 305-764, Korea

(Received March 11, 1996, Accepted April 17, 1996)

요 약 : 공업적 기포탑 반응기의 설계, scale-up, 조절, 개발 및 운전에 매우 중요한 기초자료들을 얻기 위하여 실험실적 규모의 기포탑 반응기에서 각 실험변수들이 ortho 붕산으로부터 meta 붕산의 생성 반응전환율에 미치는 영향을 연구하였다. 반응시간 및 압력, 반응물의 입자크기 및 기체 유속 등을 실험변수로 선택하였으며, 이들 실험변수들이 기포탑 반응기내의 기체 체류량에 미치는 영향들을 반응의 전환율과 연계하여 또한 검토하였다. 연구의 결과, 다음과 같은 최적 반응조건을 얻을 수 있었다 : 반응시간 ; 35~40(분), 반응압력 ; 92~95(kPa), 반응입자의 크기 ; $0.6 \times 10^{-3}(m)$ 이하, 기체 유속 ; 0.07~0.08(m/s).

Abstract: Effects of operating variables on the conversion of the formation reaction of meta boric acid from ortho boric acid in a laboratory-scale bubble column reactor were investigated to obtain the basic data which are indispensable for the design, scale-up, control, development and operation of industrial bubble column reactors. Reaction time and pressure, particle size of reactant and gas flow rate were chosen as experimental variables. Effects of the experimental variables on the gas holdup in the bubble column reactor were also discussed in relation to the conversion of reaction.

From the results of this study, the optimum conditions were drawn as follows : Reaction time ; 35~40(min), reaction pressure ; 92~95(kPa), particle size ; under $0.6 \times 10^{-3}(m)$, gas flow rate ; 0.07~0.08(m/s).

1. 서 론

기포탑은 구조가 간단하여 투자경비나 운전, 유지경비가 적게 들면서도 기체, 액체, 고체 입자 등 다상간의 접촉효과가 좋으며, 열전달 효과가 좋아 다상 반응기로서의 응용이 날로 증대되고 있다[1]. 그러나,

기포탑 반응기는 다상의 존재 때문에 파생되는 상체류량의 불균일분포, 불규칙적이며, 통계적인 거동 등의 해석 및 음압이나 고압의 조건 등 반응조건의 변화에 따른 반응기의 특성해석 등 아직 해결되지 않은 문제들도 많이 남아 있어 이에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있으나[2, 3], 기포탑 반응기의 설계에 필

요한 자료는 아직도 매우 부족하다 하겠다.

특히, 기포탑을 특정반응의 반응기로 사용할 경우, 반응의 최적조건에 적합한 반응조건에서의 수력학적 특성은 반응전환율에 직결되기도 하기 때문에, 고온이나 저온 또는 고압이나 음압 등 일반적인 반응조건이 아닌 특정 반응조건에서의 수력학적 특성과 이들이 반응전환율에 미치는 영향 등은 이들 반응을 수행하기 위한 반응기의 설계 및 조작에 매우 중요하다 하겠다.

그러나, 특정 반응조건에서 기포탑 반응기의 수력학적 특성이나 조작 변수가 반응전환율에 미치는 영향 등에 대한 연구는 국내외를 막론하고 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 중성자조사에 의한 2차 방사선의 발생이 적고, 성형가공성이 양호한 중성자 흡수제로서 사용되는 meta 붕산[4]과 노르말 파라핀의 액상 산화 반응 등에서 반응의 조절을 위한 에스테르화제로 적합한 것으로 알려진 meta 붕산[5-8]의 생성반응을 기포탑 반응기에서 행하였으며, 음압의 meta 붕산 생성 반응조건에서 각 실험변수가 기포탑 반응기내에서 기체의 체류량 및 반응전환율에 미치는 영향을 고찰하였다.

이와 같은 연구는 기포탑 반응기의 응용 및 공업화에 필수적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험

2.1. 실험범위 및 재료

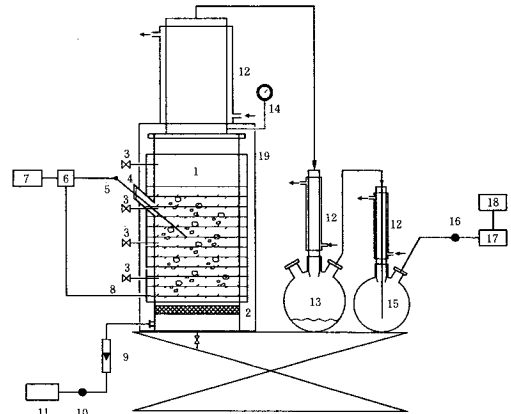
Meta 붕산의 실험실적 최적 생성반응조건을 얻기 위하여 반응온도는 ortho 붕산의 탈수반응에 가장 적합한 140℃를, 반응물의 고체입자의 농도는 28wt.%를 선택하였고[5-7], 반응시간, 반응압력, 반응입자의 크기 및 기체 유속 등을 주요 실험변수로 선택하였다.

Meta 붕산을 얻기 위해 사용한 붕산은 시약용을 사용하였고 노르말 파라핀은 비중이 0.82 정도의 C₁₅₋₁₇을 사용하였다.

본 연구의 실험범위는 Table 1에서 보는 바와 같이 원료인 ortho 붕산의 평균입경(d_p)은 0.108~0.600 $\times 10^{-3}$ m의 범위에서 5종류를 택하였으며, 반응압력은 89~100kPa의 범위에서 4 조건을, 기체 유속은 공탐속도로 0.02~0.08m/s의 범위에서 5조건을 선택하였다. 각각의 반응조건에서 반응물질의 전환율은

Table 1. Experimental Conditions

Variable	Range				
$d_p \times 10^{-3}$ (m)	0.108	0.153	0.215	0.375	0.600
Ug(m/s)	0.02	0.03	0.05	0.07	0.08
t(min)	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0
P(kPa)	89	92	95	100	



1. Bubble column reactor
2. Air distributor
3. Manometer
4. Feed inlet
5. Thermocouple
6. Digital relay
7. Temperature controller
8. Heating mantle
9. Rotameter
10. Filter & regulator
11. Compressor
12. Reflux condenser
13. 3-neck flask
14. Pressure gauge
15. 2-neck flask
16. Filter & regulator
17. Vacuum pump
18. Pressure controller
19. Vacuum sealing

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

반응시간이 5~40분의 범위에서 5분/10분 간격으로 5번 측정하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 직경 0.05m이고 길이 1.0m인 pyrex 유리관으로 만든 기포탑 반응기를 사용하였다. 기포탑의 기체 분산판은 유리분말을 하소하여 만든 하소분산판(sintered distributor)을 사용하였으며, 분산판에서 기체가 균일하게 분포되어 기포탑 내에 주입되도록 분산판 밑에 길이 0.1m의 공간(distributor box)을 두었다. 압력조절기는 진공펌프에 연결되어 반응조건에 맞는 음

압을 유지할 수 있도록 하였으며, 또한 조절된 압력을 효과적으로 유지하기 위하여 반응기를 Fig. 1과 같이 외부와 격리시켰다. 기포탑 반응기에서 증발하는 액체의 회수를 위하여 기포탑 상부에 냉각수가 유입, 유출되는 냉각기를 설치하였으며, 진공펌프의 음압에 의해 반응기로부터 빠져나오는 액체는 3-neck 플라스크와 2-neck 플라스크를 사용하여 회수하여 그 양을 측정할 수 있도록 하였다. 반응온도의 조절은 온도조절계와 디지털 릴레이 그리고 가열포를 사용하여 효율적으로 하였으며, 기포탑 반응기내 분산관으로부터 0.2m 간격으로 압력탭을 4개 설치하여 마노미터에 연결하였다.

실험방법은 노르말 파라핀을 반응기에 넣고 주어진 반응조건을 맞춘 다음, 반응조건의 슬러리아양에 맞는 무게의 ortho 붕산을 반응기에 넣어 반응시켰다. 붕산의 탈수반응을 진행시키면서, 주어진 반응조건에 맞는 반응시간에 따라 반응을 멈추고 반응기를 냉각하여 그 조건에서의 붕산입자, 파라핀 그리고 생성된 물의 무게와 양을 각각 측정하였다. 붕산입자의 무게 측정은 슬러리를 여과한 후 완전 건조 후에 하였으며, 무게측정 후 기기분석을 위하여 sampling하였다. 플라스크에 회수된 액체와 반응기에 남아 있는 액체들은 층 분리를 하여 생성된 물의 양을 측정하였다.

2.3. 분석방법

반응후 생성물이 meta 붕산인지의 여부를 분석하기 위하여 Du Pont제 모델 990 열분석계 중 시차주사열량계(DSC, differential scanning calorimeter)를 사용하였으며, 그 결정구조를 확인하기 위해 DIANO 제 모델 XRD-800의 X-선 회절분석계(X-ray diffractometer)를 사용하였다. 시차주사열량계의 분석조건은 질소유속이 30cc/min이고 온도상승은 10℃/min이었으며, X-선 회절분석계의 분석조건은 scan speed가 5deg/min, step/sample이 0.008deg, 그리고 thresh intensity는 127cps이었다.

2.4. 반응전환율의 결정

반응전환율의 결정은 반응 후 고체 입자, 파라핀 그리고 생성된 물의 무게와 양을 각각 측정하여 다음의 화학식에 의해 계산하였다[7].

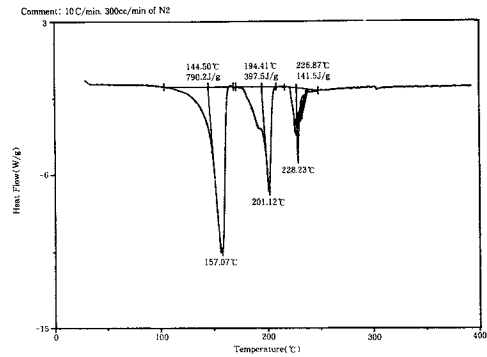
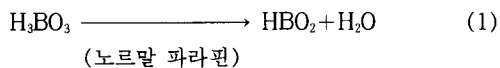


Fig. 2. Typical example of DSC analysis of the product.

$d_p = 0.6 \times 10^{-3}m$, $t = 20min$, $T = 140^\circ C$, $P = 92kPa$, $S = 28wt. \%$, $U_g = 0.05m/s$

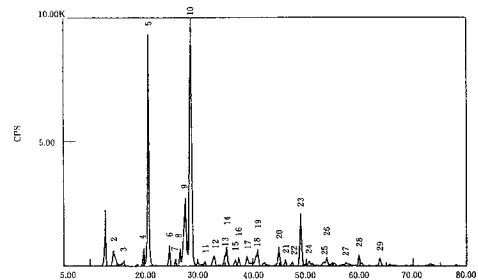


Fig. 3. Typical example of XRD analysis of the product.

$d_p = 0.215 \times 10^{-3}m$, $t = 30min$, $T = 140^\circ C$, $P = 92kPa$, $S = 28wt. \%$, $U_g = 0.07m/s$

3. 결과 및 고찰

기포탑 반응기에서 ortho 붕산의 탈수반응 결과 생성된 붕산이 meta 붕산인지의 여부를 판단하기 위하여 생성물질을 시차주사열량계(DSC)와 X-선 회절분석계(XRD)로 분석하여, 그 결과의 일부를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2의 DSC 분석결과에서 볼 수 있듯이 230℃ 근처에서 melting 현상의 특성을 나타내는 meta 붕산이 생성되었음을 알 수 있다. 또한 solid sample의 XRD 분석결과를 ASTM의 meta 붕산 분석결과와 비교하여, 본 실험의 결과 생성된 붕산이 meta 붕산임을 입증할 수 있었다[7, 8].

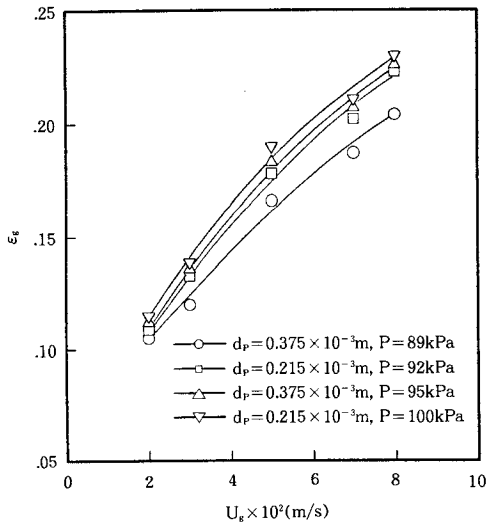


Fig. 4. Effects of gas flow rate on the gas holdup in a bubble column reactor ($T=140^{\circ}\text{C}$, $S=28\text{wt.}\%$).

3. 1. 기포탑 반응기에서 기체 체류량

기포탑 반응기에서 분산상으로 존재하는 기포의 거동 및 특성은 반응기의 수력학적 특성을 결정하는데 직결되는 것은 물론이거니와 반응전환율에도 직접적인 영향을 미치므로[1, 9], 기포탑 반응기의 반응조건의 변화에 따라 반응기내의 기체 체류량을 측정하여 이를 Fig. 4에 나타내었다. 기포탑 반응기에서 기체의 체류량 결정은 기포탑의 측방향으로 설치된 압력탭과 연결된 마노미터에 의해 측정된 압력강하에 의해 정압압력강하법에 의해 계산하였다[10, 11]. Fig. 4는 반응온도가 140°C 이고 파라핀 용액에 첨가된 봉산 입자의 농도가 28wt.%일 때 기체 유속의 변화에 따른 기포탑 반응기내 기체의 체류량을 나타낸 것인데, 일반적인 기포탑에서 예측할 수 있듯이 기체 유속의 증가에 따라 기체 체류량은 단조 증가하는 경향을 나타내었다. 본 연구의 실험에서 기체의 유속을 0.08m/s까지 제한한 것은 이 보다 높은 유속에서는 기포탑 반응기내의 슬러징(slugging) 현상이 두드러지기 때문이었다. 또한 Fig. 4는 반응압력이 상대적으로 높은 경우가 상대적으로 낮은 반응조건에 비하여 기포탑 반응기내에 기체의 체류량은 증가하는 것을 보여주고 있는데, 이는 반응압력의 감소는 반응기 내부에서 기체의 밀도의 감소를 가져와 기포탑 내

부에서 기체 체류량이 감소하는 경향을 나타낸다고 볼 수 있다. 기포탑 반응기에서 기체 체류량의 증가는 기-액의 접촉뿐만 아니라 고체 반응물과 유체 반응물들의 접촉 효율과 강도도 증가시켜주는 효과를 가져오는 것으로 일반적으로 알려져 있다[1, 3].

3. 2. 실험조작변수가 반응전환율에 미치는 영향

본 연구의 반응조건에서 반응온도를 140°C 로 하고 반응물중 ortho 봉산 고체 입자의 농도를 28wt.%로 선택하였는데, 이는 회분식 교반반응기에서 연구한 연구결과, 이와 같은 온도와 고체 입자농도가 최적 반응조건으로 보고되고 있기 때문이며[5-8], 이들 반응조건은 기포탑 반응기의 다른 반응조건이나 특성과 큰 관계가 없다고 판단되었기 때문이다. 그러나, 기포탑 반응기에서 기체 유속의 변화에 따라 기체 체류량이 변화하므로 이에 따라 반응압력, 반응시간 등이 영향을 받으며, 또 반응입자의 크기도 관련이 있을 것으로 판단되어 이들 반응시간, 반응압력, 기체 유속 및 반응입자의 크기 등이 반응전환율에 영향을 미치는 주요 변수로 검토하였다.

3. 2. 1. 반응시간의 영향

온도, 압력 등 다른 조작변수들이 주어진 조건하에서 반응시간이 반응전환율(X)에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 ortho 봉산의 meta 봉산으로의 반응전환율은 반응시간의 증가에 따라 단조증가하고 있음을 알 수 있으며, 반응시간이 10~20분이 경과하면 반응전환율은 0.7 정도가 되고, 반응시간이 40분 이상이면 기체 유속이 0.05나 0.08m/s인 경우 모두 반응전환율은 크게 증가하지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 반응조건에 따라 약간의 차이는 있지만 대체적으로 반응전환율이 0.8 이상 되는 35~40분 정도가 meta 봉산 생성의 적절한 반응시간으로 판단된다. 반응시간의 경과에 따라 ortho 봉산으로부터의 탈수반응은 봉산입자의 표면 근처에서부터 점점 내부로 진행되므로 이미 탈수가 된 부분에 의한 확산저항이 점점 증가되고 ortho 봉산에 포함될 수분의 함량이 점점 감소하기 때문에 반응시간이 35~40분 정도 이상 경과되면 반응전환율의 증가는 둔화되는 것으로 해석할 수 있다.

3. 2. 2. 입자크기의 영향

봉산입자의 평균크기가 ortho 봉산의 탈수반응전환

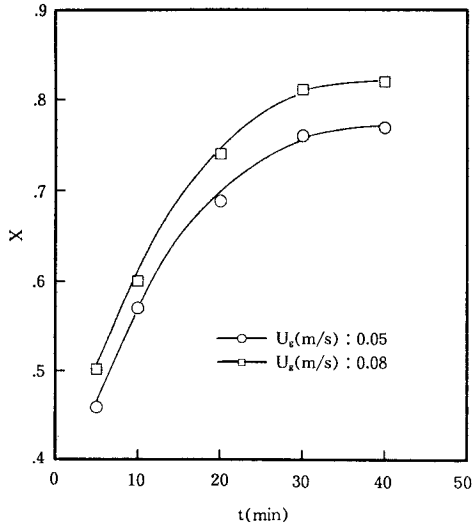


Fig. 5. Effects of reaction time on the fractional conversion in a bubble column reactor($d_p = 0.375 \times 10^{-3} \text{m}$, $T = 140^\circ\text{C}$, $P = 95 \text{kPa}$, $S = 28 \text{wt.}\%$).

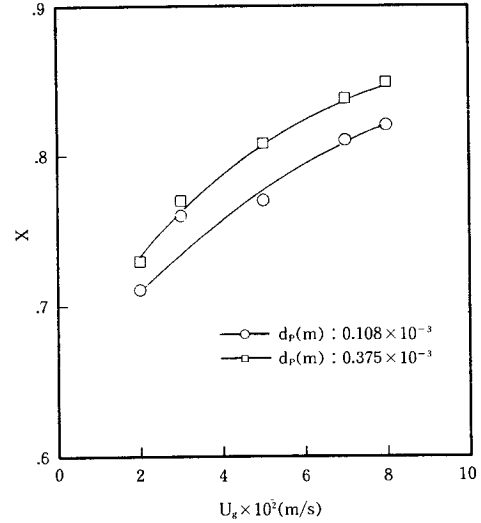


Fig. 7. Effects of gas flow rate on the fractional conversion in a bubble column reactor($T = 140^\circ\text{C}$, $P = 95 \text{kPa}$, $t = 40 \text{min}$, $S = 28 \text{wt.}\%$).

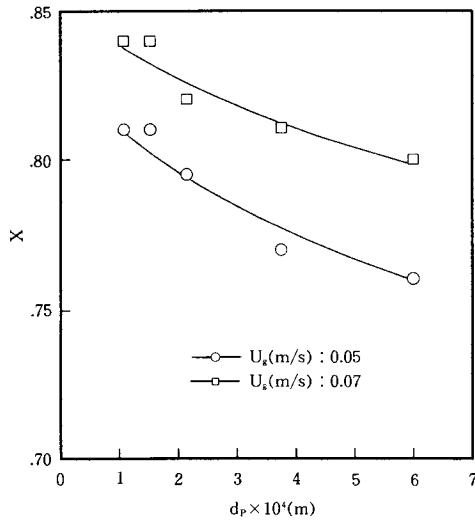


Fig. 6. Effects of particle size on the fractional conversion in a bubble column reactor($T = 140^\circ\text{C}$, $P = 95 \text{kPa}$, $t = 40 \text{min}$, $S = 28 \text{wt.}\%$).

에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 일반적인 액체-고체의 불균일반응에서 나타나는 것처럼 봉산 입자의 크기가 증가함에 따라 탈수반응의 전환율은 단조 감소하는 경향을 나타내고 있으나 반응전환율

수준은 기체 유속에 따라 차이가 났다. Fig. 6에서 기체유속이 0.05m/s인 경우에는 입자의 크기가 $0.375 \times 10^{-3} \text{m}$ 인 경우에 반응전환율은 0.8보다 작은 값을 나타내었으나, 기체 유속이 0.07m/s 이상 유지되면 반응입자의 크기가 $0.6 \times 10^{-3} \text{m}$ 이하의 범위에서는 반응전환율을 0.8 정도 이상 유지할 수 있었다. 반응입자의 크기가 증가함에 따라 같은 반응조건에서 반응전환율이 감소하는 것은 이미 반응된 부분에 의한 수분의 확산저항이 입자의 크기가 증가되면 점점 더 증가하기 때문으로 설명될 수 있다.

3. 2. 3. 기체 유속의 영향

기체 유속이 반응전환율에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 기체 유속이 증가함에 따라 반응전환율은 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 기체 유속이 0.07m/s 이상에서는 반응전환율이 0.8 이상되었다. 그러나 기체 유속이 0.08m/s 이상되면 기포탑 내부에서 슬러깅현상이 일어나 기체-액체-고체입자의 접촉효율이 떨어져서 반응전환율에 큰 증가가 없는 것으로 나타났다. 기포탑 반응기에서 기체의 유속이 증가하면 기체의 체류량도 증가하지만, ortho 봉산의 탈수반응 결과 생성된 수분이 증기상태로 기체와 더불어 빠져나갈 수 있으므로

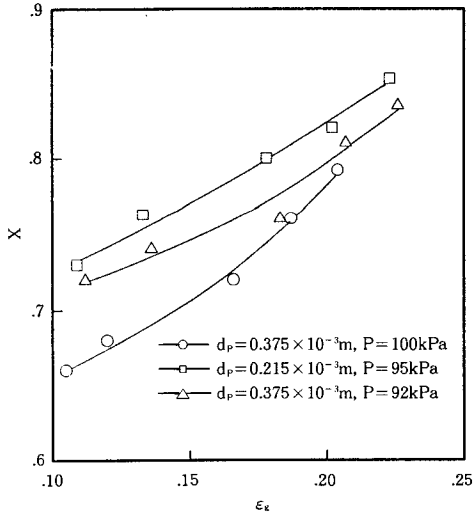


Fig. 8. Effects of gas holdup on the fractional conversion in a bubble column reactor ($T=140^{\circ}\text{C}$, $t=40\text{min}$, $S=28\text{wt.}\%$).

탈수된 수분을 봉산입자로부터 효과적으로 분리할 수 있게 되어 봉산의 탈수반응의 전환율을 높여줄 수 있는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 기포탑 반응기에서 반응전환율을 0.8 이상 유지하기 위한 기체 유속의 최적조건은 기포탑 내에서 슬러지형상이 심하게 일어나지 않는 유속 범위인 $0.07\sim 0.08\text{m/s}$ 로 판단되었다.

3.2.4. 반응압력의 영향

Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응의 압력이 상대적으로 높은 경우가 낮은 경우에 비하여 기포탑 반응기 내에 기포의 체류량이 증가하는 것을 보여주고 있으나, Fig. 8에서 알 수 있듯이 100kPa 근처의 조건에서는 반응전환율이 낮아지는데, 이는 기포탑 반응기가 아닌 다른 회분식 반응기에서 연구한 연구들에 의하면 생성된 meta 봉산이 다시 반응하여 무수봉산으로 또는 생성된 물과 반응하여 다시 ortho 봉산이 되는 반응이 증가되어 순수 meta 봉산의 생성 전환율은 감소될 수 있기 때문으로 해석할 수 있다[5-8].

본 실험의 범위에서 다른 반응조건이 일정할 때 반응압력을 92~95kPa 정도로 할 때가 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 다른 압력의 조건보다 상대적으로 기체의 체류량도 증가되고 또 반응전환율도 증가된다고 할

수 있다.

3.2.5. 기체 체류량의 영향

각 실험조건에서 기포탑 반응기내의 기체 체류량과 ortho 봉산이 meta 봉산으로 되는 반응전환율의 관계는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 반응압력이 92~100kPa의 범위에서는 여러 반응조건에서 기체 체류량이 증가함에 따라 반응전환율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 반응압력이 100kPa 근처의 조건에서는 기체 체류량이 증가함에 따라 반응전환율의 폭이 낮아지는 것은 앞절의 설명에서 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구의 실험범위에서 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기포탑 반응기에서 여러 조작변수들 중 특히 반응압력이 주요변수로 작용하였고, 반응전환율도 반응압력의 변화에 따라 민감하게 변화였다.

2. 기포탑 반응기에서 ortho 봉산으로부터 meta 봉산의 생성 반응전환율은 기체 유속과 기체 체류량이 증가함에 따라 증가하였으나 봉산입자의 크기가 증가함에 따라 감소하였다.

3. 기포탑 반응기에서 ortho 봉산으로부터 meta 봉산 생성반응의 최적 반응조건은 반응온도와 반응물 중 고체 입자의 농도가 각각 140°C 와 28wt.% 인 경우 다음과 같이 얻을 수 있었다.

반응시간 ; 35~40분, 반응압력 ; 92~95kPa, 기체 유속 ; $0.07\sim 0.08\text{m/s}$, 반응입자의 크기 ; $0.6\times 10^{-3}\text{m}$ 이하.

기호설명

d_p	: particle size(m)
P	: reaction pressure(kPa)
S	: slurry content(wt.%)
T	: reaction temperature($^{\circ}\text{C}$)
t	: reaction time(min)
U_g	: gas flow rate(m/s)
X	: fractional conversion
ϵ_g	: gas phase holdup

참고문헌

1. Y. T. Shah, B. G. Kelkar, S. P. Godbole, and W. -D. Deckwer, *AIChE J.*, **28**, 353(1982).
2. W.-D. Deckwer, K. Nguyen-Tien, G. B. Kelkar, and Y. T. Shah, *AIChE J.*, **29**, 915(1983).
3. Y. Kang, B. T. Min, J. B. Nah, and S. D. Kim, *AIChE J.*, **36**, 8(1990).
4. Japan Kokai Tokyo Koho, JP 90264895 A2 (1990).
5. N. Kurata and K. Koshida, *H. P.(Jan.)*, 629 (1978).
6. M. Kodo, S. Kaneko, and N. Kurata, *Oil Chemis-try*, **25**, 427(1975).
7. S. H. Cho, Y. Kang, S. J. Park, M. J. Choi, and K. W. Lee, *J. KICChE*, **30**, 212(1992).
8. K. W. Lee, C. S. Choi, and M. J. Choi, "A study on manufacturing process for secondary fatty alcohols", Report to MOST(1984).
9. J. F. Walter and H. W. Blanch, *Chem. Eng. Commun.*, **19**, 243(1983).
10. Y. Kang, I. S. Suh, and S. D. Kim, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 1(1985).
11. S. D. Kim, C. G. J. Baker, and M. A. Bergougnou, *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 134(1975).