

1, 1, 2-삼염화에탄의 기상 염소화 반응

金 在 振 · 李 華 榮 · 姜 熙 東*

서울대학교 공과대학 화학공학과
(접수 1977. 7. 19)

Gas-Phase Chlorination of 1, 1, 2-trichloroethane to Chlorinated Ethylenes

Jae-Jin Kim, Wha Young Lee and Hee-Dong Kang*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 130-02, Korea
(Received July 19, 1977)

요 약

염화비닐 합성공정의 부산물로 생산되고 있는 1, 1, 2-삼염화에탄을 염소화시켜 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌을 합성하는 공정에 대하여 연구하였다. 반응온도 200~350°C, 1, 1, 2-삼염화에탄에 대한 염소의 비율 0.45~1.00의 범위에서 기상염소화에 중점을 두었다. 니켈이나 니켈합금으로 만든 반응장치는 고온의 염소와 염화수소 개스에 대한 부식을 방지할 수 있었다. 기상염소화 반응은 라디칼에 의한 반응이며 이염화-, 삼염화-, 사염화-에틸렌과 사염화-, 오염화-, 육염화-에탄 및 라디칼의 정지반응에 의한 고분자염화물 등의 연관된 염화탄화수소들이 생성되었다. 삼염화에틸렌은 낮은 반응온도 및 낮은 염소혼합비가 좋았으며 사염화에틸렌은 그 반대였다. 이염화에틸렌은 염소혼합비의 증가에 따라, 육염화에탄이상의 중질물은 반응온도의 증가에 따라 감소하였다. 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 비율을 수요에 따라 조절하며 병산하고 부산되는 염화수소개스를 이용하여 1, 1, 1-삼염화에탄의 합성을 병행해서 고려할 수 있었다.

Abstract

It was attempted to develop a process for the synthesis of trichloroethylene and perchloroethylene from 1, 1, 2-trichloroethane, a by-product produced in vinyl chloride manufacturing process. The investigation was concentrated on the gas phase chlorination in the temperature range of 200-350°C

*원주소 : 宇仁化學 株式會社

and for the ratio of chlorine to 1,1,2-trichloroethane from 0.45 to 1.00. The reactor and other equipments were fabricated with nickel and nickel alloys which are highly resistant to high temperature chlorine and hydrogen chloride gas. Since gas phase chlorination is a free radical reaction, many related chlorohydrocarbons such as di-, tri-, per-chloroethylenes, tetra-, penta-, hexa-chloroethanes, and other heavies are produced together. Trichloroethylene was produced preferably at low temperature and low chlorine ratio whereas high temperature was preferred for the production of perchloroethylene. Dichloroethylenes were decreased with increasing chlorine ratio and heavies were decreased with reaction temperature. Since trichloroethylene and perchloroethylene were produced simultaneously, much effort was focused on the investigation of the reaction conditions controlling the product ratio to meet the demand of both products.

1. 서 론

삼염화에틸렌(Trichloroethylene) 및 사염화에틸렌(Perchloroethylene)은 무색투명한 휘발성액체로서 금속표면처리, 장치및 기기 세척, 합성 및 천연섬유의 세정(洗淨), 전자부품및 회로의 세척, 염화 고무 및 내화도료의 용제, 기상탈지용제, 건조제, 일반용제 등으로 사용되는 불연성(不燃性) 특수용제이다.

현재 삼염화에틸렌 및 사염화에틸렌에 대한 공업적제법은 원료의 사정과 부산물의 처리능력에 따라 다양화 되어 있다. 지금까지 개발된 주요한 공업적제법은 다음과 같다.^{1~15)}

- i) 아세틸렌의 염소화
- ii) 이염화에탄의 염소화
- iii) 이염화에탄의 산화염소화
- iv) 삼염화에틸렌으로부터 사염화에틸렌 합성
- v) 푸로판 및 푸로필렌의 염소화
- vi) 에탄의 염소화
- vii) 에틸렌의 염소화
- viii) 펜탄의 염소화

이상과 같이 공업화되어 있는 삼염화에틸렌 및 사염화에틸렌의 제조공정은 다양하지만 국내여건에서 볼 때 그 수요가 상기한 공정에 의해서 합성할 경우 경제적 단위가 될 수 없으며 특히 탄화수소들을 원료로 하는 공정은 염소가 고가이므로 더욱 어렵게 보인다. 다행히 국내 염화비닐 합성공정에서 부산되고 있는 1,1,2-삼염화에탄은 이미 염소기가 3개 들어 있고 또 이것이

부산물인 만큼 가격이 저렴하므로 이것을 원료로 해서 삼염화에틸렌이나 사염화에틸렌을 합성하는 것이 타당하다고 생각되어 염소화에 적합한 공정을 선택하고 최적반응조건을 찾아 공장설계의 기초조사를 하려는 것이다.

2. 반응기구 및 열역학적 고찰

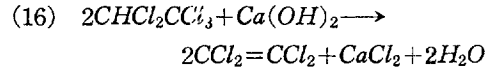
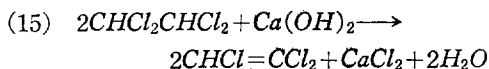
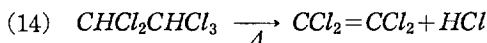
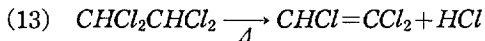
기상(氣相)에서 1,1,2-삼염화에탄을 염소화해서 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌을 합성하는 반응은 라디칼 반응이며¹⁶⁾ 그 반응기구는 다음과 같이 생각할 수 있다.

- (1) $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl\cdot$
- (2) $CHCl_2CH_2Cl + Cl\cdot \longrightarrow CHCl_2\dot{C}HCl + HCl$
- (3) $CHCl_2\dot{C}HCl + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2 + Cl\cdot$
- (4) $\quad \quad \quad \longrightarrow CHCl=CHCl + Cl\cdot$
- (5) $CHCl_2CHCl_2 + Cl\cdot \longrightarrow CHCl_2\dot{C}Cl_2 + HCl$
- (6) $CHCl_2\dot{C}Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CCl_3 + Cl\cdot$
- (7) $\quad \quad \quad \longrightarrow CHCl=CCl_2 + Cl\cdot$
- (8) $CHCl_2CCl_3 + Cl\cdot \longrightarrow \dot{C}Cl_2CCl_3 + HCl$
- (9) $\dot{C}Cl_2CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_3CCl_3 + Cl\cdot$
- (10) $\quad \quad \quad \longrightarrow CCl_2=CCl_2 + Cl\cdot$
- (11) $CCl_3 + CCl_3 \rightleftharpoons CCl_2=CCl_2 + Cl_2$
- (12) $2CCl_4 \rightleftharpoons CCl_2=CCl_2 + 2Cl_2$

위의 반응식에서 보는 바와 같이 염소로부터 라디칼이 생성되면 이것이 연쇄반응 개시제가 되어 연쇄반응이 일어 나게 된다. 반응(2)에 의

해서 삼염화에탄의 라디칼이 생성되며 이 라디칼은 다시 염소와 반응해서 사염화에탄이 되든가 또는 반응(4)와 같이 β -해열을 하여 이 염화에틸렌으로 된다. 사염화에탄은 다시 염소 라디칼과 반응하여 사염화에탄 라디칼을 생성하며 이 라디칼은 다시 염소와 반응하여 오염화에탄이 되든가 반응(6)과 같이 삼염화에틸렌이 생성된다. 오염화에탄 역시 염소 라디칼과 반응해서 오염화에탄 라디칼이 생성되며 이 라디칼 또한 염소와 반응하여 육염화에탄이 되든가 사염화에틸렌을 생성하게 된다. 육염화에탄은 다시 분해되어 사염화에틸렌과 염소로 될 수 있으며 반응온도에 따라 평형이 좌우된다.⁵⁾ 사염화에틸렌은 역시 염소와 반응하여 사염화탄소를 생성할 수 있으며⁵⁾ 결과적으로 육염화에탄이나 사염화탄소는 분리하여 재순환시키면 모두 사염화에틸렌을 생성할 수 있게 된다.

염소화반응에서 생성된 사염화에탄과 오염화에탄은 열분해하면 다음 반응식과 같이 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌을 생성할 수 있으며^{5,17)} 또한 이들은 소석회와 반응시켜서 탈염화수소화하여 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌을 생성할 수 있게 된다.⁵⁾



(14)까지의 반응메카니즘으로 부터 1, 1, 2-삼염화에탄을 기상염소화하는 경우에 생성될 수 있는 물질은 염화수소, 이염화에틸렌, 삼염화에틸렌, 사염화에탄, 사염화에틸렌, 오염화에탄, 육염화에탄, 사염화탄소 및 라디칼이 종결반응해서 생성될 수 있는 고분자염화물이 있으며 생성비율은 1, 1, 2-삼염화에탄과 염소와의 비, 반응온도에 따르는 열역학적 요인과 반응속도에 따라 결정된다.

여러가지 생성물들은 전술한 반응기구에 의해서 생성되지만 반응온도에 따르는 평형정수의 변화를 보기 위하여 반응물질과 생성물질만으로 반응식을 표시하면 Table 1과 같다.

어느 온도에서 평형정수를 알기 위해서는 다음식과 같이 그 반응의 자유에너지 변화를 알아야 한다.¹⁸⁾

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K$$

자유에너지 변화는 일반적으로 온도에 대하여 일차적으로 비례하는 다음식으로 표시할 수 있으며¹⁹⁾

$$\Delta F^\circ_f = A + BT$$

이것으로 부터 임의온도에서 각 반응의 평형정수는 다음식에서 계산할 수 있다.

$$(\Delta F^\circ)_{\text{reaction}} = \sum (\Delta F^\circ_f)_{\text{product}} - \sum (\Delta F^\circ_f)_{\text{reactant}}$$

Table 1. Reactions in 1, 1, 2-T. C. Ea chlorination of the vapor phase

① $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2$ (1, 1, 2-삼염화에탄, 1, 1, 2-TCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_2=\text{CHCl} + 2\text{HCl}$ (삼염화에틸렌, TCEy)
② $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{Cl}_2$ (1, 1, 2-TCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_2=\text{CCl}_2 + 3\text{HCl}$ (사염화에틸렌, PCEy)
③ $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2$ (1, 1, 2-TCEa)	$\longrightarrow \text{CHCl}_2\text{CHCl}_2 + \text{HCl}$ (사염화에탄, TetCEa)
④ $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{Cl}_2$ (1, 1, 2-TCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_3\text{CHCl}_2 + 2\text{HCl}$ (오염화에탄, PCEa)
⑤ $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + 3\text{Cl}_2$ (1, 1, 2-TCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_3\text{CCl}_3 + 3\text{HCl}$ (육염화에탄, HCEa)
⑥ $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2 + \text{Cl}_2$ (TetCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_3\text{CHCl}_2 + \text{HCl}$ (PCEa)
⑦ $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2 + \text{Cl}_2$ (PCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_3\text{CCl}_3 + \text{HCl}$ (HCEa)
⑧ $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1, 1, 2-TCEa)	$\longrightarrow \text{CHCl}=\text{CHCl} + \text{HCl}$ (이염화에틸렌, DCEy)
⑨ $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ (TetCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_2=\text{CHCl} + \text{HCl}$ (TCEy)
⑩ $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ (PCEa)	$\longrightarrow \text{CCl}_2=\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ (PCEy)
⑪ $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2 + \text{Cl}_2$ (PCEy)	$\longrightarrow \text{CCl}_3\text{CCl}_3$ (HCEa)
⑫ $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2 + 2\text{Cl}_2$ (PCEy)	$\longrightarrow 2\text{CCl}_4$ (사염화탄소, CTC)

$$(\Delta F^\circ)_{\text{reaction}} = -RT \ln K$$

$$K = \exp(-\Delta F^\circ / RT)$$

이들을 이용하여 각 반응들에 대한 평형정수를 반응온도에 대하여 도시하면 Fig. 1과 같다.

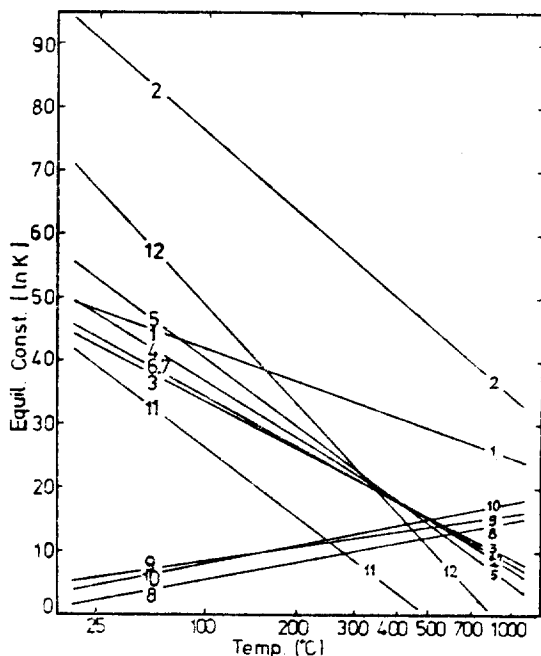


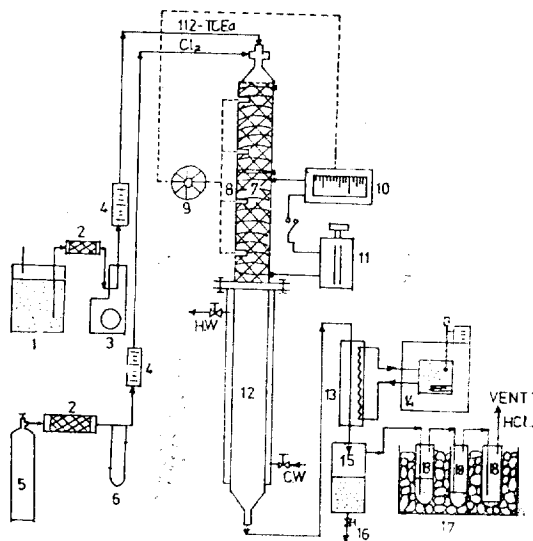
Fig. 1. Equilibrium constants vs reaction temperature

Fig. 1을 참고로 하여 본다면 1, 1, 2-삼염화에 탄에 염소를 반응당량으로 보낼 경우 사염화에틸렌으로 반응하기 쉬우며 온도가 상승하면 삼염화에틸렌의 상대적농도가 증가하기 쉬운 것을 알 수 있다. 그러나 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌은 Table 1의 ①, ②반응과 같이만 생각할 수 없으며 ⑨와 ⑩의 분해반응에 의해서 생성되기도 한다. 반응 ⑨와 ⑩에 의한 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 생성은 온도가 증가함에 따라 유리하게 됨을 알 수 있다. 또한 ⑪과 ⑫에서 보면 육염화에탄과 사염화탄소는 반응온도가 올라감에 따라 사염화에틸렌으로 변하기 쉬움을 알 수 있다. 그밖의 다른 생성물들도 평형정수가 25~500°C의 범위에서 10^5 이상의 값을 갖고 있으므로 열역학적으로 생성될 수 있는 조건에 있음을 알 수 있다. 그러나 평형정수만으로 어느 생성물이 더 많이 생성되는가를 판단하기 어려우며

이는 반응조건과 반응속도에 따라 조절할 수 있음을 알 수 있다.

3. 실험

기상으로 염소화하는 경우에 반응장치가 철로 되어 있으면 염소와 반응하여 염화철이 되고 300°C 이상에서는 염화철이 승화하기 때문에²⁰⁾ 철로된 장치를 사용할 수 없고 니켈이나 니켈합금을 사용해야 한다.^{21, 22)}



1. 112-TCEa Storage
2. Moisture Remover
3. Anti-Corrosive Micro-Pump
4. Rota Meter
5. Chlorine Cylinder
6. Orifice Meter
7. Tubular Reactor
8. Thermo Well
9. Selective Switch
10. Temp. Controller
11. Slidac
12. Precooler
13. Condenser
14. Low Temp Circulating Thermostat
15. Product Receiver
16. Sampling Cock
17. Ice Bath
18. Product Trap

Fig. 2. Process flow diagram for gas phase chlorination of 1, 1, 2-TCEa

기상염소화 반응장치는 Fig. 2와 같다. 염소화 반응부는 직경이 2 inch 이고 길이가 3 ft 인 니켈 관이며 내부는 $\frac{1}{2}$ inch Raschig ring 으로 충전하였다. 외부에는 니크롬선을 감고 slidac 을 사용하여 비례제어 온도조절기로 온도를 조절하였다. 1, 1, 2-삼염화에탄은 미량화학핀프에 의해서 일정한 속도로 반응기 상단에 주입하였으며 염소 개스는 수분을 제거하고 유량계를 통하여 역시 일정한 속도로 반응기 상부로 보낸다. 반응기 상부에서는 액체 1, 1, 2-삼염화에탄이 증발하도록 온도를 조절하여 염소와 혼합되도록 하였다. 반응기의 네군데 지점의 온도를 다점(多點)스위치로 돌려가면서 읽도록 하였다. 반응기에서 나온 기상의 생성물은 반응기 하부와 바로 연결된 똑같은 크기의 니켈관 응축부에서 냉각수에 의해서 응축된 다음 염화수소 개스에 동반되어 나가는 생성물의 양을 줄이기 위해서 -20°C 로 유지되는 저온냉각장치를 통과하도록 하였으며 염화수소 개스는 Fig. 2의 장치 18과 같이 냉각응축장치를 거쳐나가도록하여 염화수소 개스와 동반되는 생성물의 양이 최소가 되도록 노력하였다. 본 실험의 결과 니켈로 만든 반응기와 응축기는 실험하는 동안 전혀 부식당하지 않았음을 확인하여 공장에서 고온의 염소와 접촉하는 모든 장치들이 니켈이나 니켈합금으로 되어야 한다는 것을 확인하였다.

4. 생성물의 분석 및 확인

반응물질은 모두가 염소화 탄화수소이며 반응 생성물 역시 염화수소를 제외하고는 염소화 탄화수소이므로 가스크로마토그래피로 분석이 가능하였다. 각 물질들의 체재시간이 겹치지 않고 빠른 시간내에 분석이 가능한 칼럼충전물질을 실험에 의해서 조사한 결과 저비등점 물질에는 Squalane 및 Carbowax 20M 이 적합하였고 이것으로 고비등점 물질을 분석하자면 장시간이 소요되었으므로 저비등점 물질이 겹치더라도 고비등점 물질이 겹치지 않는 SE-52 또는 SE-30 을 사용하여 사염화에탄이상의 생성물을 분석하는 데에 사용하였다. 반응기구로부터 반응생성물의

종류는 예상되었으나 실제로 그러한 물질이 생성되었는가를 확인하기 위해서는 가스크로마토그래피 분석에서 동일한 물질을 혼합하여 그 물질의 상대적 peak 의 크기가 증가되는 것으로부터 그 물질들을 확인하였으며 더 정확하게 각 생성물들을 확인하기 위해서 분취가스크로마토그래피로 각 물질들을 분리하고 이들을 적외선분광분석기(Infrared Spectrometer)와 자외선분광분석기(Ultraviolet Spectrometer) 및 질량분석기(Mass Spectrometer)로 분석하여 몇 가지 주요 생성물들을 확인함으로써 그 물질들을 확인하였다. 이러한 생성물질들을 분석기기로 확인함으로써 2.에서 이미 설명한 반응기구에 의해서 이들이 생성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결과 및 검토

기상염소화 반응은 2.에서 이미 설명한 바와 같이 라디칼 반응이며 반응 온도가 300°C 이상 이므로 부식을 방지하기 위해서 니켈로 반응기를 제작하였으며 연속 반응기에서 실험하였다. 염소화 반응에서 중점을 둔 것은 국내의 시장이 삼염화에틸렌 및 사염화에틸렌을 다같이 필요로 하기 때문에 이 두가지 생성물의 합성에 유리한 반응조건을 찾는 데에 있었다. 가장 중요한 반응조건은 반응온도, 1, 1, 2-삼염화에탄과 염소의 혼합비 및 반응시간으로서 이들 조건이 생성물에 어떤 영향을 주는가에 중점을 두고 생성물을 분리하는 문제에도 중점을 두어 전체적으로 복합적인 계산을 생산할 수 있는 반응조건을 찾으려고 하였다.

1. 반응온도의 영향

반응온도를 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켜가면서 Fig. 3과 같은 반응조건에서 염소화시킨결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 반응온도가 200°C 일 때 이미 1, 1, 2-삼염화에탄은 80% 이상이 반응하였으며 생성물속에는 50%의 1, 1, 2, 2-사염화에탄이 있음을 알 수 있다. 이염화에틸렌 및 사염화에틸렌이 각각 10%정도이며 삼염화에틸렌은 거의 생성되지 않는 것을 볼 수 있다. 그러나 350°C

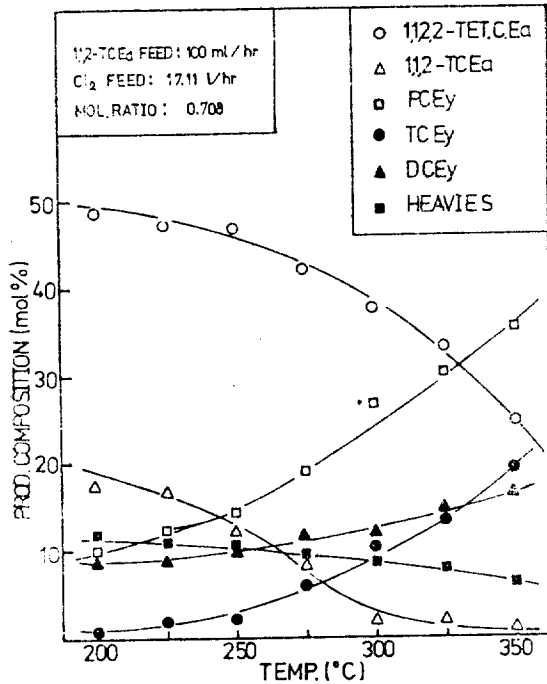


Fig. 3. Product Composition vs reac. temp.

에서는 사염화에탄의 농도가 급격히 감소하며 삼염화에탄은 대부분 반응하여 없어지고 사염화에틸렌이 급상승하며 삼염화에틸렌과 이염화에탄의 양이 증가하였음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 낮은 온도에서 삼염화에탄이 염소화되어 사염화에탄이 생성되나 그 이상의 염소화반응속도가 느리며 온도증가에 따라 염소화가 더 진행되어 오염화에탄과 육염화에탄으로 반응이 진행되고 오염화에탄과 삼염화에틸렌이 되는 경쟁반응에서 라디칼이 β-해열되어 삼염화에틸렌이 생성되는 속도가 크며 육염화에탄과 사염화에틸렌의 생성경쟁반응에서도 높은 온도에서는 유리기가 β-해열하는 반응이 빨리 진행됨을 볼 수 있다.

각각의 생성물들이 반응온도에 따라 어떤 영향을 받는가를 보기 위하여 Fig. 4.에는 이염화에틸렌의 수율을 반응온도에 대하여 도식하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 모든 혼합비에 대하여 반응온도가 높아지면 이염화에틸렌의 수율이 증가한다는 것은 반응온도의 증가에 따라 삼염화에탄의 라디칼이 β-해열된 이염화에틸렌이 증가하며 혼합비가 감소할수록 이염화에틸렌의 수

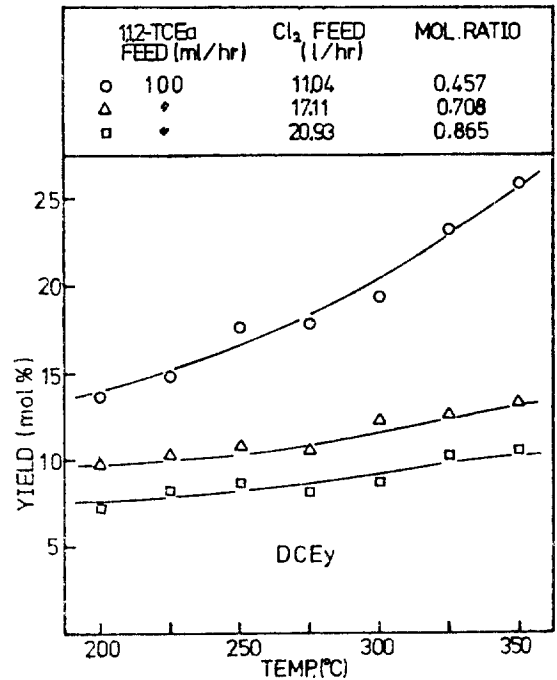


Fig. 4. Yield of dichloroethylene vs reac. temp.

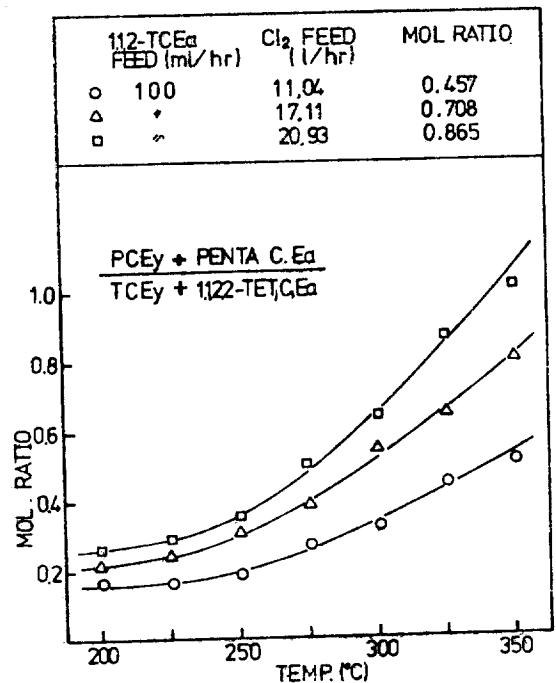


Fig. 5. PCEy + Penta C. Ea / TCey + 1, 1, 2, 2-Tet. C. Ea vs reac. temp.

율이 증가하는 현상은 반응기에서 염소의 농도가 적으면 삼염화에탄의 라디칼이 염소와 만나서 반응하는 기회보다 β -해열하여 이염화에틸렌을 생성하기 쉽다는 것을 뜻한다.

삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 생성비율을 반응온도에 따라 도시하면 Fig. 5와 같다. 여기서 보는 바와 같이 반응온도가 증가하면 사염화에틸렌의 상대적 수율이 급격히 증가되며 염소의 혼합비가 커질수록 또한 사염화에틸렌의 수율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 사염화에틸렌의 수율을 높이려 한다면 염소의 혼합비를 증가시키고 온도를 높여야 한다는 것을 알 수 있다.

염소의 혼합비가 일정하고 반응물의 공급속도를 변화시켰을 때 반응온도가 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌에 미치는 영향을 보면 Fig. 6과 같다. 삼염화에틸렌은 반응온도에 관계없이 거의 일정한 수율을 나타내지만 사염화에틸렌은 온도 증가에 따라 급격하게 그 수율이 증가하는 것을 볼 수 있다.

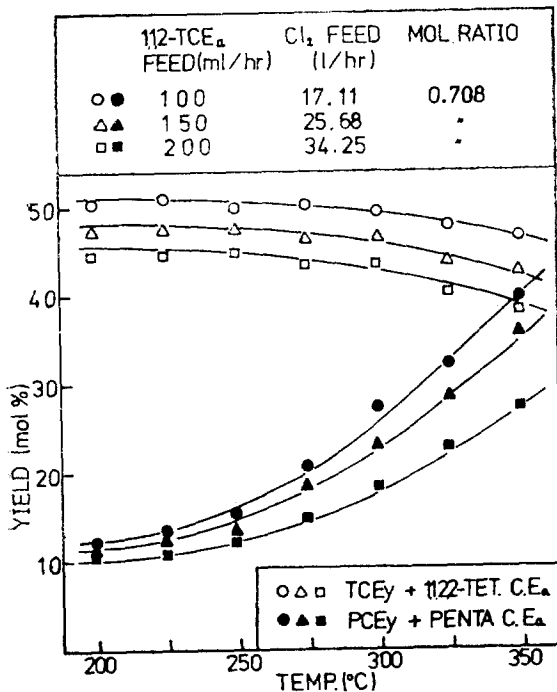


Fig. 6. (TCEy+1, 1, 2-Tet. C. Ea) and (PCEy+Penta C. Ea) yield vs reac. temp.

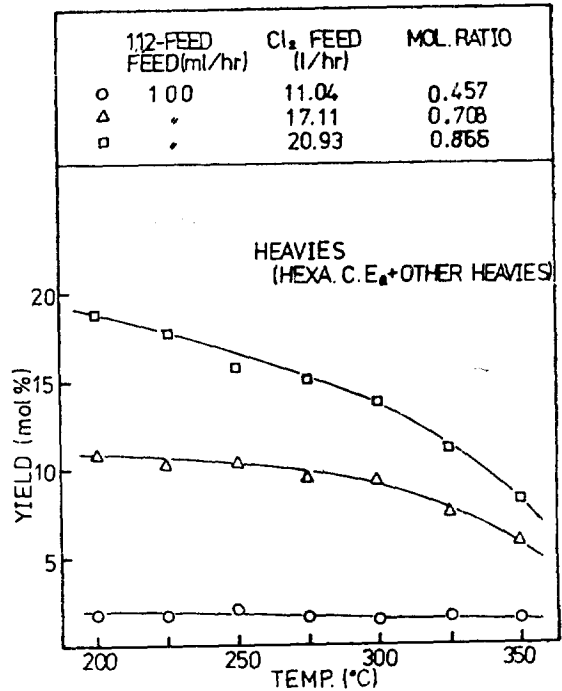


Fig. 7. Heavies yield vs reac. temp.

Fig. 7은 육염화에탄 이상의 중질물에 대한 반응온도의 영향으로서 염소의 농도가 낮을 때는 반응온도에 관계없이 거의 일정하며 염소의 농도가 클 경우에는 반응온도의 증가에 따라 중질물의 생성이 감소되는 것을 보여 준다. 즉 낮은 온도에서는 염소의 증가로 중질물이 다량 생성되어 있으나 온도가 증가하면 특히 육염화에탄은 사염화에틸렌으로 분해되는 것으로 보인다.

1, 1, 2-삼염화에탄과 사염화에틸렌의 비등점 차이는 불과 7°C이기 때문에 반응완결후 이들을 분리하는 데는 상당히 어려울 것으로 보아 되도록이면 1, 1, 2-삼염화에탄을 완전히 반응시키는 것이 필요하다. 따라서 Fig. 8에는 반응온도에 따르는 반응생성물중의 1, 1, 2-삼염화에탄과 사염화에틸렌의 비를 도시하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 염소의 혼합비에 관계없이 350°C에서는 1, 1, 2-삼염화에탄이 거의 없음을 볼 수 있다. 따라서 생성물의 분리문제를 원활하게 하기 위해서는 반응온도가 350°C 이상이 좋다고 할 수 있다.

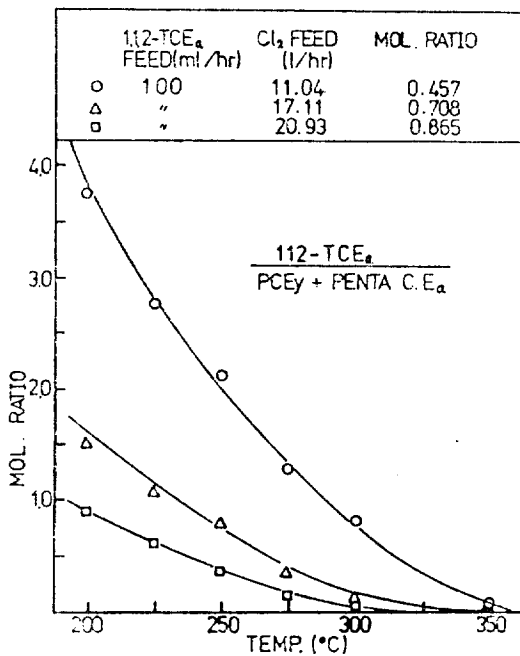


Fig. 8. $\frac{1,1,2-TCE_a}{PCEy+Penta\ C. Ea}$ vs reaction temperature

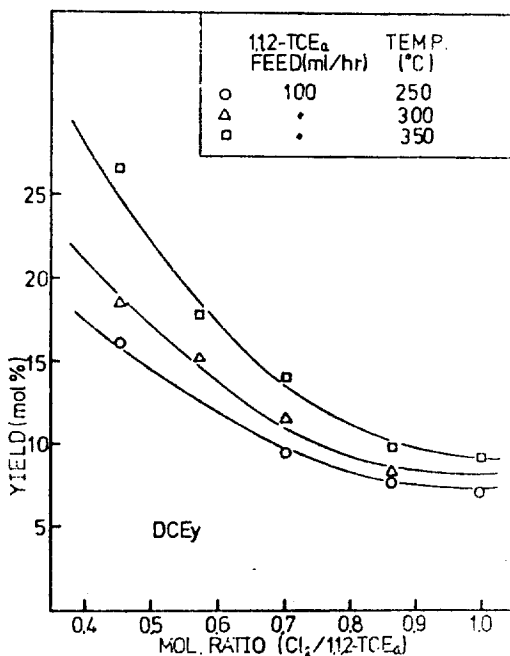


Fig. 9. Dichloroethylene yield vs feed mol. ratio

2. 염소와 1,1,2-삼염화에탄의 혼합비의 영향

1,1,2-삼염화에탄에 대하여 염소가 반응당량만큼 존재하는 경우에 Fig. 1에서 본바와 같이 사염화에틸렌의 평형정수가 삼염화에틸렌의 평형수보다 훨씬 크기 때문에 사염화에틸렌의 생성이 유리할 것으로 보지만 반응당량이하에서 실험하는 경우에는 여러가지 복합적인 요인에 의해서 간단히 생성물의 수율을 예측하기 어렵다. 1,1,2-삼염화에탄의 염소화반응에서 이염화에틸렌이 생성되는 것은 반응(4)에 의하여 삼염화에탄의 라디칼이 β -해열함으로써 생성된다. 따라서 사염화에탄과 이염화에틸렌의 생성은 경쟁반응이며 염소의 농도가 여기에 미치는 영향을 조사한 결과 Fig. 9와 같이 염소의 비가 커짐에 따라 이염화에틸렌의 수율이 감소하는 것을 확인하였는데 이러한 현상은 삼염화에탄의 라디칼이 염소와 반응하여 사염화에탄이 되는 기회가 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 10에는 염소의 혼합비가 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 수율에 미치는 영향을 조사하였

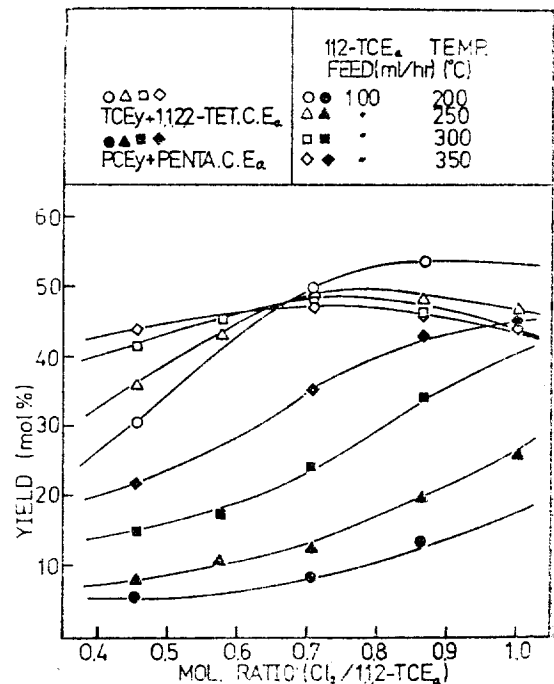


Fig. 10. (TCEy+1,1,2,2-Tet. C. Ea) and (PCEy+Penta C. Ea) yield vs feed mol. ratio.

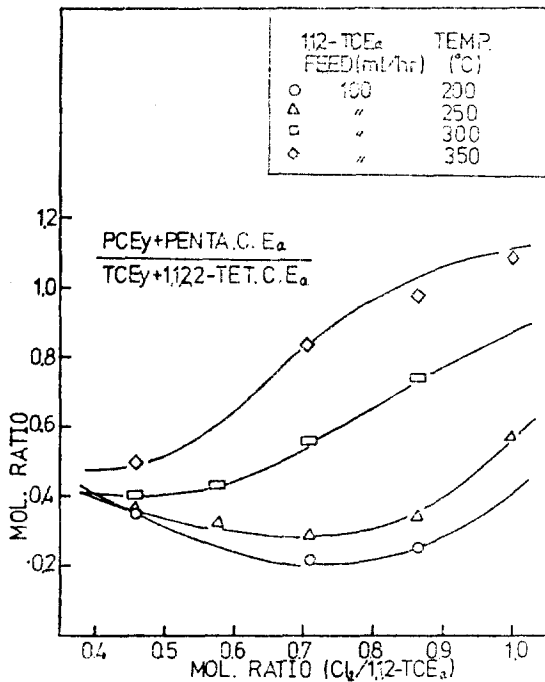


Fig. 11. $\frac{\text{PCEy+Penta C. Ea}}{\text{TCEy+1, 1, 2, 2-Tet. C. Ea}}$ vs feed mol. ratio

다. 사염화에틸렌은 염소의 혼합비가 증가할수록 각 반응 온도에서 계속증가하지만 삼염화에틸렌의 경우에는 300~350°C에서 0.7의 혼합비에서 최고를 이루며 온도가 낮을수록 삼염화에틸렌의 수율이 최고점에 도달하는 염소의 혼합비가 증가함을 알 수 있다. 이러한 점을 좀 더 확실하게 하기 위해 사염화에틸렌과 삼염화에틸렌의 비를 염소의 혼합비에 대하여 도시하면 Fig. 11과 같다. 이 그림에서 보면 제품의 생성속도에 관계하지 않고 제품중에 있는 삼염화에틸렌의 상대적농도를 증가시키기 위해서는 200°C 근처에서 염소의 혼합비를 0.7로 하는 경우가 가장 좋으며 반응온도가 높을수록 사염화에틸렌의 수율이 증가하고 염소의 혼합비가 증가할수록 실험범위에서는 사염화에틸렌의 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

육염화에탄 이상의 중질물은 염소가 증가하면 계속 증가한다는 것을 Fig. 12에서 더욱 확실하게 알 수 있다. 그러나 생성량은 반응온도의 증가에 따라 감소한다는 것을 알 수 있다.

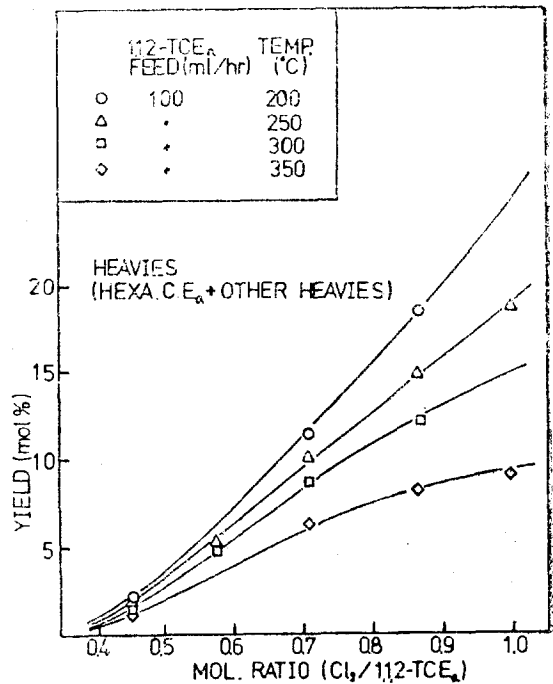


Fig. 12. Heavies yield vs feed mol. ratio

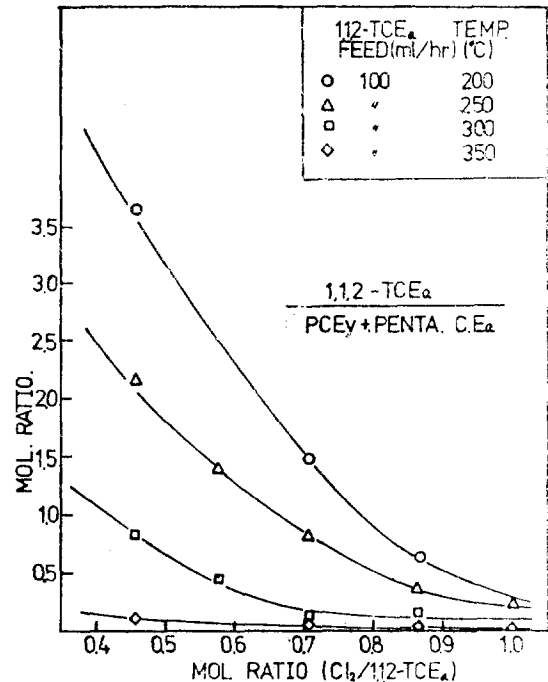


Fig. 13. $\frac{1, 1, 2\text{-TCE}_a}{\text{PCEy+Penta C. Ea}}$ vs feed mol. ratio

화에탄과 사염화에틸렌의 비가 생성물 분리에 상당한 영향을 줄 것으로 이미 언급했거니와 이러한 것을 해결하는 방안으로 이들의 비를 염소의 혼합비에 대하여 다시 도시하면 Fig. 13과 같다. 혼합비가 증가할수록 1,1,2-삼염화에탄의 비가 감소하며 반응온도가 높을수록 또한 이들의 비가 감소하는 것을 볼 수 있으며 특히 350°C에서는 염소혼합비에 관계없이 1,1,2-삼염화에탄이 거의 없어지게 되는 것을 알 수 있다.

3. 반응시간의 영향

염소와 삼염화에탄의 혼합비를 일정하게 하고 원료의 공급속도를 변화함에 따라 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 수율에 미치는 영향을 본 결과는 Fig. 14와 같다. 삼염화에틸렌은 낮은 온도에서 반응시간에 관계없이 거의 일정한 수율을 유지하며 높은 온도에서도 수율의 감소가 완만하여 거의 평형에 도달한 것으로 판단할 수 있으나 사염화에틸렌은 모든 온도에서 반응시간이 짧아 질수록 생성물이 적은 것으로 보아 실

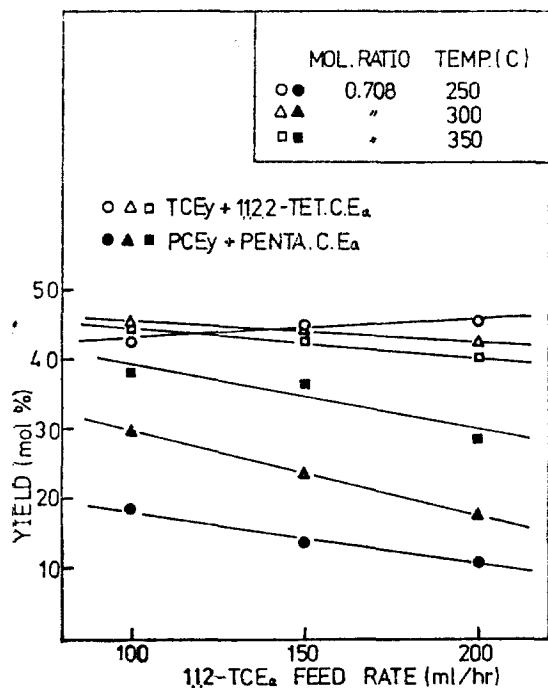


Fig. 14. (TCEy+1,1,2,2-Tet. C. Ea) and (PCEy+Penta. C. Ea) yield vs 1,1,2-TCEa feed rate

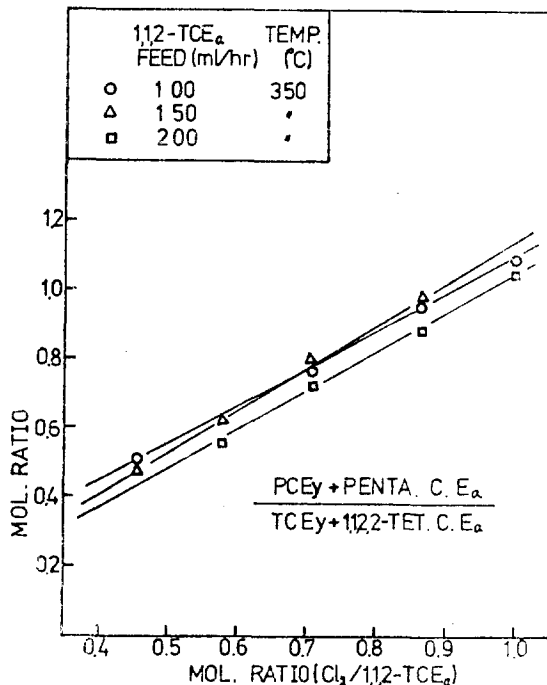


Fig. 15. $\frac{\text{PCEy+Penta. C. Ea}}{\text{TCEy+1,1,2,2-Tet. C. Ea}}$ vs feed mol. ratio

반응완료후 반응생성물속에 있는 1,1,2-삼염화 염소의 혼합비에서 평형에 도달하지 못한 것으로 판단된다. 따라서 삼염화에틸렌을 목적으로 염소화시키는 경우에는 반응시간을 짧게 하여도 그 수율에 커다란 변화가 없으므로 같은 반응기에서 많은 삼염화에틸렌을 생산할 수 있다.

반응시간과 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 생성비와의 관계를 보면 Fig. 15와 같이 반응시간의 영향은 크지 않고 염소와 삼염화에탄의 혼합비에 주로 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

반응시간이 짧아지면 1,1,2-삼염화에탄의 염소화 반응이 완결되지 못하여 미반응의 삼염화에탄이 있게 됨을 Fig. 16에서 볼 수 있다. 따라서 생성물의 분리를 쉽게하기 위해서는 반응시간을 충분히 주고 염소의 혼합비를 증가시켜야 한다.

6. 結 論

1. 1,1,2-삼염화에탄의 기상염소화 반응장치

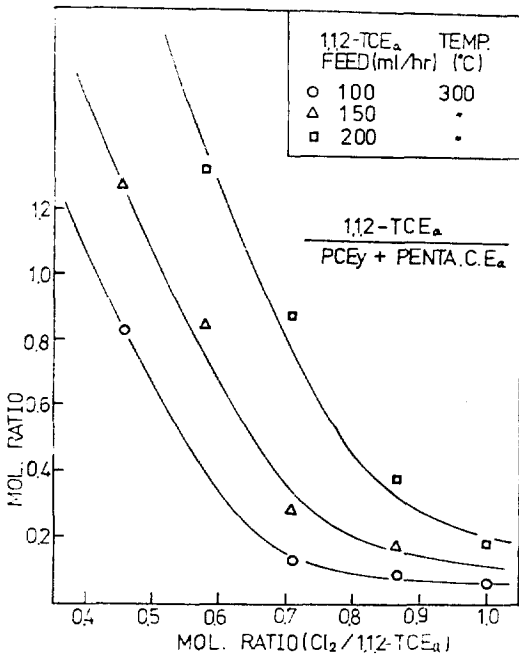


Fig. 16. $\frac{1,1,2\text{-TCE}}{\text{PCEy} + \text{Penta. C. E.}}$ vs feed mol. ratio

는 니켈이나 Inconel 과 같은 니켈합금을 사용하는 경우 고온의 염소나 염화수소에 의한 부식을 방지할 수 있음을 확인하였고 반응온도 및 염소와 1, 1, 2-삼염화에탄의 혼합비를 조정함으로써 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 비율을 조절할 수 있음을 확인하였다.

2. 200~350°C의 온도범위에서 온도가 낮을수록 삼염화에틸렌의 사염화에틸렌에 대한 비율이 높으며 온도가 높을수록 사염화에틸렌의 비율이 높아진다. 또한 염소와 1, 1, 2-삼염화에탄의 혼합비 0.45~1.00에서 혼합비가 클수록 사염화에틸렌의 비율이 증가하여 350°C에서는 혼합비가 1.0일 때 사염화에틸렌의 생성율이 삼염화에틸렌을 증가하고 염소혼합비를 1.0 이상으로 하는 경우에는 계속 증가할 수 있음을 알았다.

3. 염소화반응 종결후 생성물들의 분리를 쉽게 하기 위해서는 반응온도를 350°C 이상으로 해야만 1, 1, 2-삼염화에탄의 전화를 100%가까이 할 수 있어서 사염화에틸렌과 1, 1, 2-삼염화에탄의 분리문제를 해결할 수 있게 된다. 이염화에틸렌은 염소의 혼합비가 증가할수록 감소하며

육염화에탄 이상의 중질물은 온도가 높을수록 감소된다.

4. 1, 1, 2-삼염화에탄의 기상염소화 반응에서는 삼염화에틸렌 또는 사염화에틸렌 중에서 한 가지만을 단독적으로 합성할 수 없으며 수요에 따라 삼염화에틸렌과 사염화에틸렌의 비율을 조절하여 병산하고 부산되는 염화수소캐스를 이용하여 1, 1, 1-삼염화에탄의 합성을 병행해서 고려할 수 있다.²³⁾

참고 문헌

1. D. M. Considine, Chemical and Process Technology Encyclopedia, McGraw Hill (1974), (a) 835, (b) 1108.
2. R. F. Goldstein, The Petroleum Chemicals Industry, Spon (1967), 170.
3. F. Asinger, Die Petrochemische Industrie, Academie Verlag (1971), 641.
4. A. V. Hahn, The Petrochemical Industry, McGraw Hill (1970), (a) 203, (b) 312.
5. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Interscience (1967), vol. 5, 85.
6. H. B. Copelin (to Du Pont), U. S. Pat. 2957923 (1960).
7. A. C. Ellsworth (to Columbia-Southern Chemical), U. S. Pat. 2951103 (1960).
8. L. E. Bohl, et al. (to Pittsburgh Plate Glass), Brit. Pat. 913040 (1962).
9. V. C. Cayton, et al. (to Diamond Alkali), Brit. Pat. 856664 (1960).
10. F. Conrad (to Ethyl), U. S. Pat. 2725412 (1955).
11. J. Berthouex, et al. (to PROGIL), French Pat. 1459814 (1966).
12. L. W. Piester, et al. (to pittsburgh Plate Glass), Brit. Pat. 1104396 (1968).
13. L. E. Bohl, et al. (to Pittsburgh Plate Glass), U. S. Pat. 3267162 (1966).
14. Dynamit Nobel, Brit. Pat. 962872 (1964).

15. 日本有機化學協會, 溶劑 Pocketbook, 眞影社譯編 (1975), 200.
16. W. A. Pryor, Free Radicals, McGraw Hill (1966), 181.
17. J. W. Ridsale, Brit. Pat. 575559 (1946).
18. J. M. Smith and H. C. Vannes, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 3rd ed., McGraw Hill (1975), 395.
19. R. C. Reid and T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquid, 2nd ed., McGraw Hill (1966), 245.
20. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Interscience (1967), vol. 12, 36.
21. J. H. Perry, Chemical Engineers' Handbook, 5th ed., McGraw Hill (1973), 23-43.
22. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Interscience (1967), vol. 13, 749.
23. 李華榮, 金在振, 李基俊, 姜熙東, 1,1,1-삼염화에탄의 합성공정개발, 화학공학, **14** (1976), 169.