

메탄의 염소화 반응에 관한 연구

김성재* · 박장진** · 이의수*** · 이원규

한국과학원 화학공학과

(접수 1980. 4. 9)

A Study on Chlorination of Methane

Seong Jae Kim, Jang Jin Park, Eui Soo Lee and Won-Kyoo Lee

Department of Chemical Engineering,

Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received April 9, 1980)

요 약

크기 80~100 mesh 의 실리카겔을 유동입자로 사용한 직경 5.08 cm 인 열유동층 반응기에서 메탄의 염소화 반응에 관하여 연구하였다. 반응 속도식은 각 물질에 대하여 일차식으로 주어지며 전체 반응은 2 차비가역반응임이 확인되었다. 관상반응 모델을 사용하여 실험치로부터 반응속도 정수를 구했으며, 일정한 온도에서의 관상반응 모델로부터 구한 생성물 분포와 실험치들을 비교 검토한 결과 잘 일치함을 알았다. 반응온도(330~420°C), 원료의 몰비(0.5~4 Cl₂/CH₄), 반응시간(5~30 sec)이 각각 전환율과 생성물 분포에 미치는 영향을 실험적으로 조사했으며, 전환율과 생성물 분포를 고려하여 각 생성물의 최적 반응조건을 제시하였다. 이때 최적반응 온도는 390~420°C 이었다.

Abstract

Chlorination of methane was studied in a 5.08 cm-diameter thermal fluidized bed with silica gel particles in the range of 80~100 mesh. The data are expressed in the form of second order irreversible rate equation. The rate constant were determined by plug flow model and experimental data, and plug flow model yielded product distribution in a good agreement with experimental results within the range of experimental conditions. The effect of temperature(330~420°C), feed mole ratio(0.5~4 Cl₂/CH₄), and reaction time(5~30 sec) on conversion

*현대종합기술(주) **대우중공업(주) ***세첵화학(주)

and product distribution were experimentally investigated to determine the optimum reaction conditions for each chlorinated methane. The optimum reaction temperature was found to be in the range of 390~420°C for all chlorinated methanes.

1. 서 론

LNG의 도입은 사업자체의 수익성은 없으나 에너지원의 다변화 및 무공해 연료원으로서 시급한 도입이 요청되며, 화학공업원료로서 이용시 염화 메탄을 비롯한 메탄계 화학물질 합성산업과 암모니아 및 메타놀 공장에서 나프사에 대한 대체 효과로 경제성이 충분하다고 판단되어¹⁾ 본 연구에서는 정밀화학공업의 발전 계획과 함께 기초 화학 물질과 세척제로서 제품들의 수요가 증가하고 있고 그 공급을 대부분 수입에 의존하고 있고, 또한 제조 공정에 대한 대부분의 자료가 공개되지 않고 특허로 보호되고 있는 메탄의 염소화물에 대하여 발표된 제한된 여러 연구 결과를 종합 검토하여 제조 공정을 선정하고 실험을 통해 최적 반응조건과 반응속도 정수를 구함으로서 대형화의 기본 자료를 제시함을 목적으로 한다.

염화메탄 유도체의 제조법은 공정별로 나누어 열공정, 촉매공정, 광합성 공정이 있고^{2~9)} 반응기의 형태로는 관상반응기, 고정반응기, 유동층 반응기로 나뉘어진다. 메탄의 염소화 반응은 매우 극심한 발열 반응으로, 특히 500°C 근처에서 염소의 농도가 매우 높은 경우에는 폭발적인 반응이 일어나게 된다. 따라서 메탄의 염소화 반응은 온도와 염소의 농도 조절이 가장 중요한 문제가 된다. 이 문제의 해결을 위해 불활성의 사염화 탄소나 염산가스, 질소가스를 반응물과 함께 넣어 반응을 조절하는 방법이 연구되었고,¹⁰⁾ 그 외에 염소의 주입 속도를 생성물의 폭발로 인한 불꽃의 진행 속도보다 빠르게 함으로써 폭발이 일어나는 것을 방지하는 방법도 제시되었다.¹¹⁾

그러나 하러한 방법들은 실제 공정으로 채택

하기에는 여러가지 난제를 안고 있으므로 오늘날에는 유동층 반응기를 채택하여 사용하고 있다.⁴⁾ 유동층 반응기는 온도의 조절이 용이하고 반응기내의 염소농도를 폭발 한계점 이하로 균일하게 유지할 수 있으므로 탄소나 분자량이 큰 부산물의 생성을 막을 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 실리카겔을 유동입자로 사용한 유동층 열반응에 있어서의 대형화의 기본자료로 반응속도 상수 결정 및 각 생성물의 최적 반응조건을 제시하였으며, 또한 이 연구 결과는 염화 메탄유도체의 공업적 제조 국산화에 직접 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

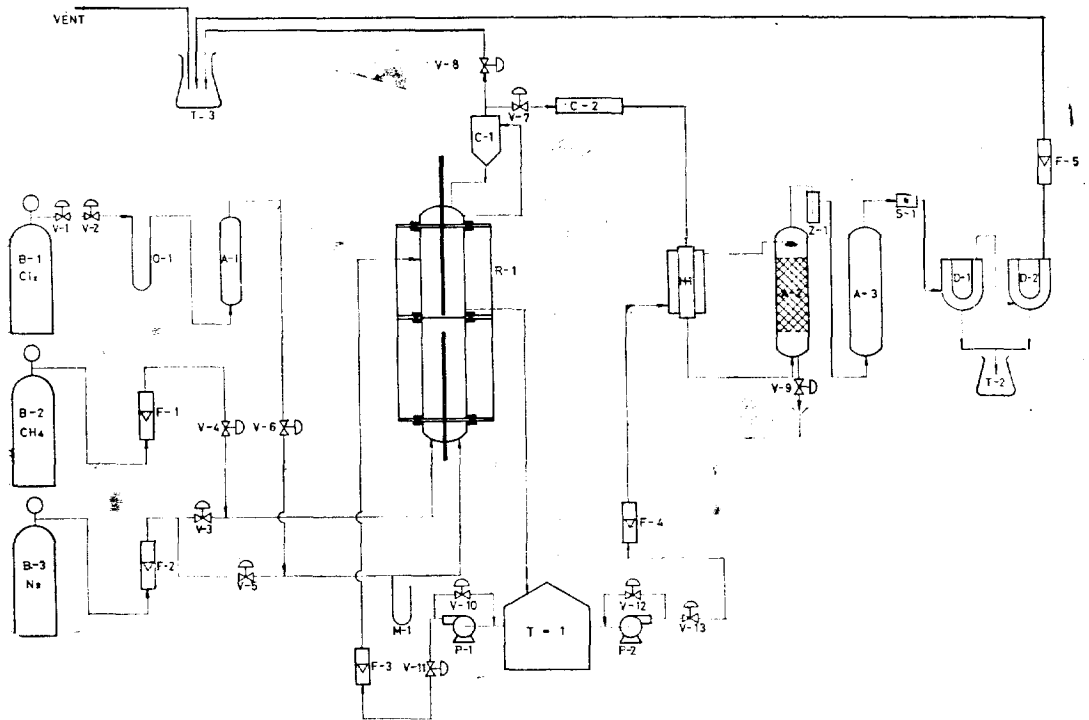
본 실험의 원료로는 메탄과 염소가 사용되었으며 메탄은 일본제인 99.9%의 순수한 것으로 동부 실험을 통해 구입했으며, 염소는 일반상수도 처리에 쓰이는 국산 염소로서 백광 약품을 통해 구입했고 순도는 99.9%이다. 특히 염소는 수분을 포함하는 경우 부식성이 대단히 강해지므로 완전한 수분제거를 위해 건조제인 CaCl_2 를 통과시켜 사용하였다.

유동입자는 Davidson grade 57 silical gel을 80~100 mesh로 갈아서 사용했으며, 흰색으로 강도는 intermediate, void fraction은 0.66이며 밀도는 1.87 gr/cm³이다.

2-2. 실험 장치

실험에 사용된 장치는 반응기, 싸이클론, 열교환기, 여과기, 흡수탑, 건조기, 응축기이며 공정도는 Fig. 1과 같다.

반응기는 직경 5.08 cm의 stainless steel관을 사용하였으며, 예열부와 반응부로 나뉘어진

A-1 Cl₂ Dryer

A-2 Absorber

A-3 Dryer

B-1 Cl₂ BombB-2 CH₄ BombB-3 N₂ Bomb

C-1 Cyclone

C-2 Filter

D-1 Primary Condenser

D-2 Secondary Condenser

F-1 CH₄ FlowmeterF-2 N₂ Flowmeter

P-1 Pump

P-2 Pump

F-3 Cooling Water Flowmeter

F-4 Absorber Water Flowmeter

F-5 Product Flowmeter

H-1 Heat Exchanger

M-1 Manometer

O-1 Orifice Meter

R-1 Reactor

S-1 Sampler

T-1 Water Tank

T-2 Condensed Product Sampler

T-3 NaOH Solution

V-1~13 Valve

Z-1 Trap

Fig. 1. Flow Diagram

다. 예열부의 높이는 45.72 cm 이었으며, 반응 부분의 높이는 60.96 cm 로서 80~100 mesh 크기의 silica gel 을 초기 높이 20 cm 로 채워 유동이 되도록 하였다. 급속한 발열반응이므로, 반응열을 회수하기 위하여 주위에 0.635 cm copper tube 를 30.48 cm 높이만큼 감아서 tube 내부로 냉각수를 순환시킬 수 있도록 하였다. 반응기의

형태는 Fig. 2 에 나타냈다.

반응기를 거친 생성물은 사이클론(C-1)에서 생성물과 함께 떨어진 유동입자를 제거한 뒤 여과기 미처 제거되지 못한 입자는 유리섬유로 충전된 여과기(C-2)에서 모두 제거시킨다. 여과기를 통과한 생성물은 열교환기(H-1)를 통과하면서 90°C 로 유지되어 raschig ring 으로 충전된

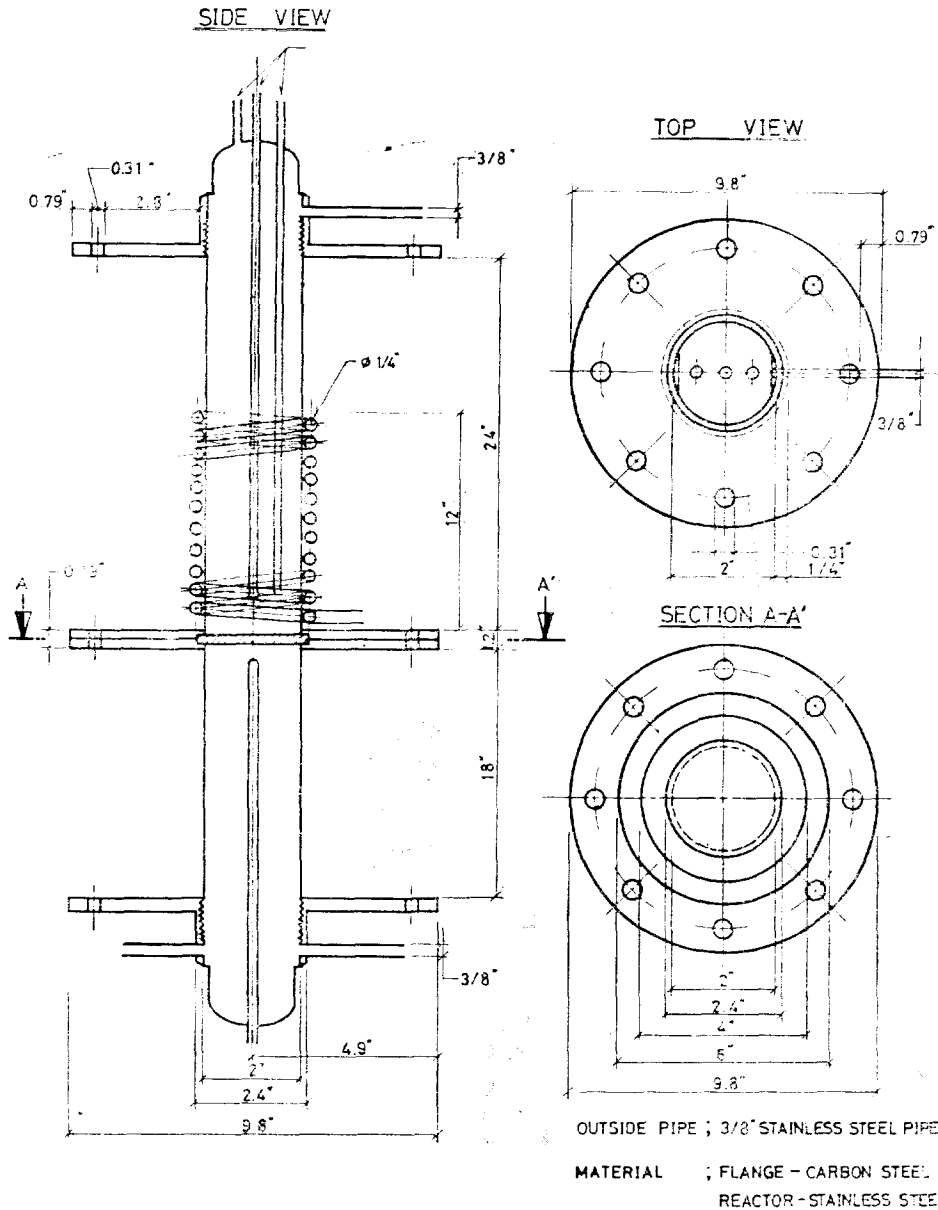


Fig. 2. Engineering Drawing of Reactor

흡수탑(A-2)에서 HCl이 제거된다. 이때 사용되는 물은 탱크(T-1)와 열교환기(H-1)를 통과하면서 생성물내에 포함된 HCl을 흡수 제거한다. HCl이 제거된 생성물은 건조기(A-3) 내에서 CaCl_2 에 수분을 빼앗기고, sampler를 거쳐 응축기(D-1, D-2)로 가게 된다. 드라이 아이스와 아세톤으로 -60°C 정도로 유지되고 있는 응

축기에서 생성물의 대부분이 응축하게 되고 응축되지 않은 개스는 NaOH 용액(T-3)을 통과하여 대기중에 방출한다.

2-3. 실험 방법

질소로 실험장치를 purge시킨 다음, 반응물을 투입하기전 예열부와 반응부를 예열하여 각

각 100°C와 300°C로 유지시켰다. Rotameter (F-1)를 사용하여 메탄의 유량을 조절했고, 염소의 유량은 orificemeter(O-1)로 조절하면서 반응기로 공급했다. 반응기는 일정한 온도로 유지하며 반응온도 범위는 330~420°C에서 실험을 행하였다. 반응 변수로는 온도, 원료비, 반응시간을 택하였으며, 반응온도는 330~420°C, 원료비는 0.5~4(Cl₂/CH₄), 반응시간은 5~30 sec의 범위에서 실험을 하여 이 변수들의 전환율과 생성물 분포에 대한 영향을 조사하였다.

Table 1. Gas chromatography condition

Gas chromatography	Varian model 1420 (thermal conductivity detector)
Recorder	Varian model 9176 with integrator
Column	TEG on chromosorb W(30%) 1/8" × 10' Stainless steel
Carrier gas	He gas 33 cc/min
Reference gas	20 cc/min
Injection temperature	100°C
Column temperature	50°C
Detector temperature	130°C
Filament current	250 mA

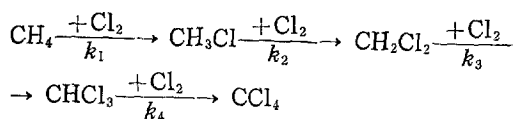
2-4. 분 석

생성물은 Varian Model 1420 Gas Chromatography로 분석하였다. Gas Chromatography의 column은 30%의 TEG(Triethylene glycol) on Chromosorb W가 충전된 0.3175cm×304.8 cm의 stainless steel을 사용하였으며, 생성물 중 CH₄, CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄의 분석이 가능했다. 다만 Cl₂는 gas chromatography에 의한 분석이 되지 않으나 carbon balance로부터 계산이 가능하기 때문에 문제시 되지는 않는다. 분석에 사용된 GC의 조건은 Table 1과 같다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 반응속도 상수의 결정

메탄과 염소화 반응에 대한 반응속도는 메탄과 염소의 농도에 비례하며⁶⁾ 그 반응 모형은 다음과 같다.³⁾



단 k_1, k_2, k_3, k_4 : 반응속도 상수

이 반응을 관상 반응 모델에 적용할 경우 각 반응 단계에서의 반응속도는 다음과 같이 주어진다.

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 AB \quad (1)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_1 AB + k_2 RB + k_3 SB + k_4 TB \quad (2)$$

$$\frac{dR}{dt} = k_1 AB - k_2 RB \quad (3)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_2 RB - k_3 SB \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dt} = k_3 SB - k_4 TB \quad (5)$$

$$\frac{dU}{dt} = k_4 TB \quad (6)$$

단, A =메탄의 농도 (mole/liter)
 B =염소의 농도 (mole/liter)
 R =CH₃Cl의 농도 (mole/liter)
 S =CH₂Cl₂의 농도 (mole/liter)
 T =CHCl₃의 농도 (mole/liter)
 U =CCl₄의 농도 (mole/liter)
 t =반응 시간 (sec)

(3), (4), (5), (6)식을 (1)식으로 나누면 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dR}{dA} = -1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{R}{A} = -1 + K \frac{R}{A} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dA} &= -\frac{k_2}{k_1} \frac{R}{A} + \frac{k_3}{k_1} \frac{S}{A} \\ &= -K \frac{R}{A} + M \frac{S}{A} \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dA} &= -\frac{k_3}{k_1} \frac{S}{A} + \frac{k_4}{k_1} \frac{T}{A} \\ &= -M \frac{S}{A} + N \frac{T}{A}\end{aligned}\quad (9)$$

$$\frac{dU}{dA} = -\frac{k_4}{k_1} \frac{T}{A} = -N \frac{T}{A} \quad (10)$$

$$\text{단, } K = \frac{k_2}{k_1}, \quad M = \frac{k_3}{k_1}, \quad N = \frac{k_4}{k_1}$$

물론 유동층 반응기는 보통 관상 반응 모델과 CSTR 모델 사이에 존재하게 되는데 메탄 염소와 반응기의 경우 실험실 규모와 pilot 규모에서의 현상은 관상 반응 모델이 잘 적용한다.³⁾ 또한 실험실 규모에서 관상 반응 모델로부터 반응속도 상수를 구한 결과가 실험치와 잘 일치한다는 연구 결과도 발표되었다.⁵⁾

본 연구에서도 일정한 온도에서의 실험치들을 CSTR 모델에 식들에 대입하여 product distri-

bution coefficient K , M , N 값을 구한 결과 그 값들이 너무 분산되어 있으므로 실험실 규모에

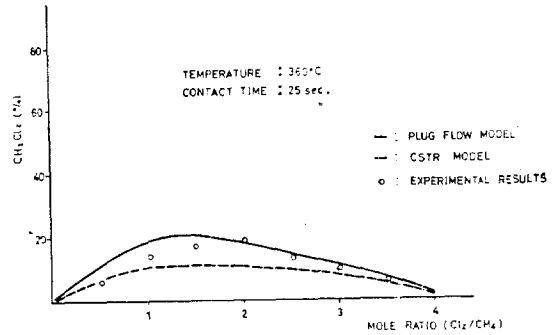


Fig. 5. Concentration of CH_2Cl_2 in Effluent Gas

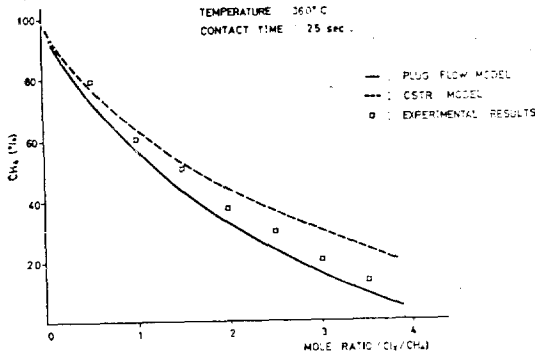


Fig. 3. Concentration of Unreacted CH_4 in Effluent Gas

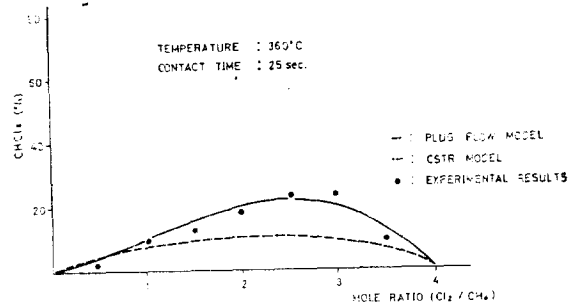


Fig. 6. Concentration of CHCl_3 in Effluent Gas

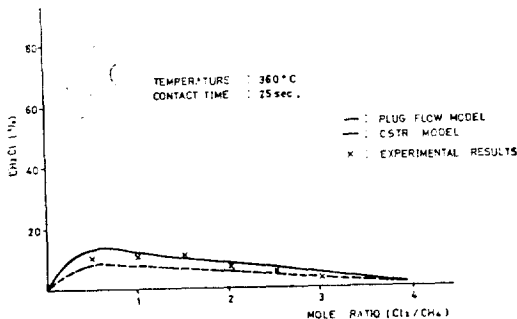


Fig. 4. Concentration of CH_3Cl in Effluent Gas

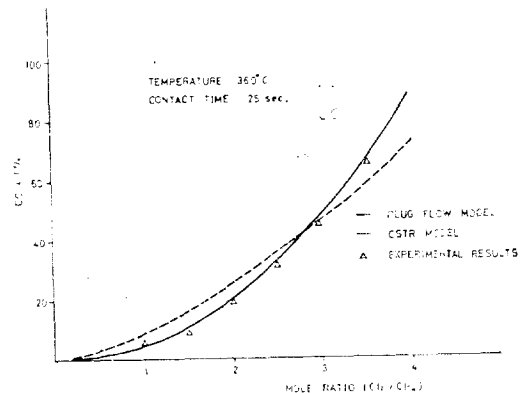


Fig. 7. Concentration of CCl_4 in Effluent Gas

Table 2. Comparison of Activation Energy in a thermal fluidized reaction and in a fluidized catalyst reaction

활성화 에너지	열 반응		촉매 반응 ⁵⁾
	Silica gel	Sand ³⁾	
E_1	18,850	18,700	17,700
E_2	16,170	16,100	15,850
E_3	18,110	18,700	16,150
E_4	17,800	18,800	16,400

서는 CSTR 모델이 잘 적용되지 않음을 확인하였다. 따라서 CSTR 모델로 부터 반응속도 상수를 구하지 않고 관상 반응 모델을 사용해서 얻은 (7), (8), (9), (10)식과 실험 결과로부터 컴퓨터를 이용하여 product distribution coefficient를 구하고 그 결과로부터 반응속도 상수를 구한 결과 다음의 값을 얻어 내었다.

$$k_1 = 4.445 \times 10^9 \text{Exp}(-18850/RT)$$

$$k_2 = 3.176 \times 10^9 \text{Exp}(-16170/RT)$$

$$k_3 = 6.975 \times 10^9 \text{Exp}(-18110/RT)$$

$$k_4 = 4.398 \times 10^9 \text{Exp}(-17800/RT)$$

단위 : (mole/l. sec. mol²)

일정 온도에서의 관상 반응 모델로부터 구한 생성물 분포와 실험치들을 Fig. 3—7에 비교해 보았다.

본 실험에서 구한 실리카겔을 이용한 유동 열 반응시의 활성화 에너지와 모래를 유동 입자로 사용한 열반응시의 활성화 에너지 및 촉매 반응시의 활성화 에너지를 비교하면 Table 2와 같다. Table 2에서 보는 바와 같이, 유동층 입자로 실리카겔을 사용한 경우나, 모래를 사용한 경우의 활성화 에너지 값들은 거의 일치하고 있으며, 유동층 촉매 반응에서의 활성화 에너지값에 비하여는 500~1500 cal 정도가 더 높은 것으로 나타났다.

3.2. 전환율에 대한 온도, 원료물비 및 반응 시간의 영향

온도, 물비 및 반응시간에 따른 전환율의 변화는 Fig. 8—9에 나타났다. Fig. 8은 반응시간을 일정하게 하고, 원료의 물비에 대하여 온

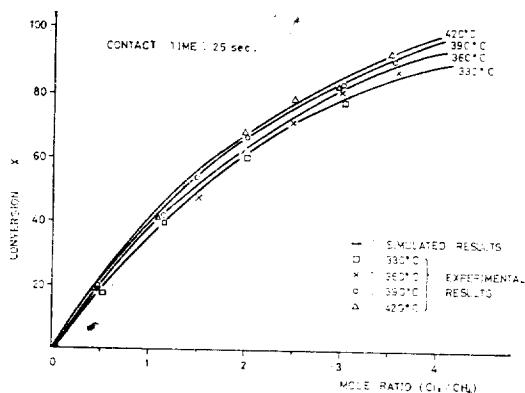


Fig. 8. Conversion vs Mole Ratio at Various Temperature

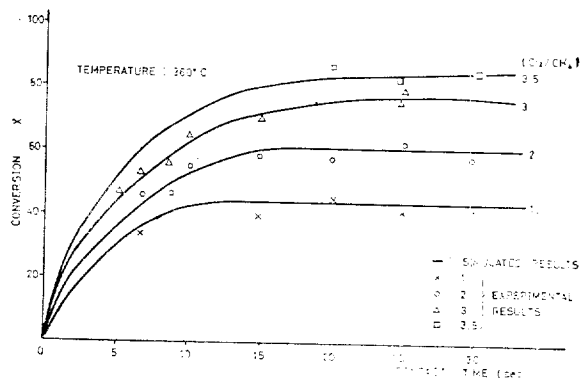


Fig. 9. Conversion vs Real Contact Time at Various Feed Mole Ratio

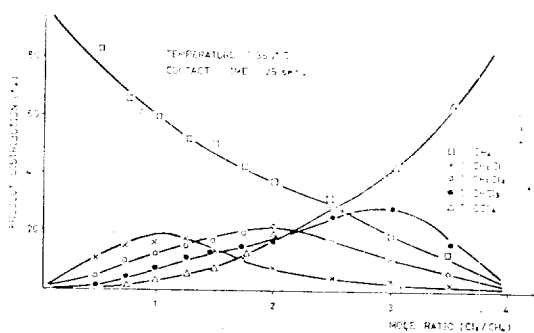


Fig. 10. Product Distribution vs Mole Ratio

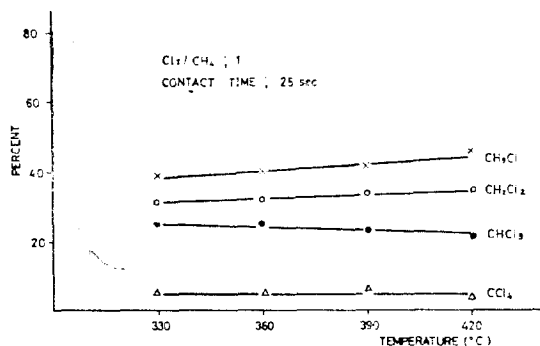


Fig. 11. Temperature Effect on Product Distribution

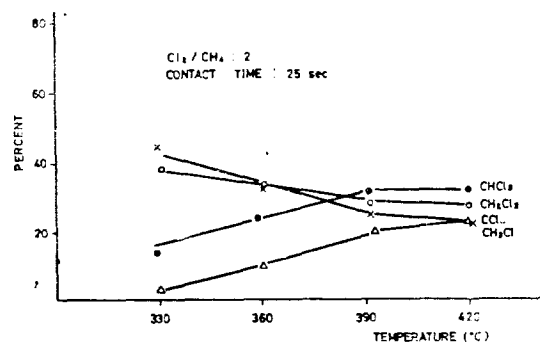


Fig. 12. Temperature Effect on Product Distribution

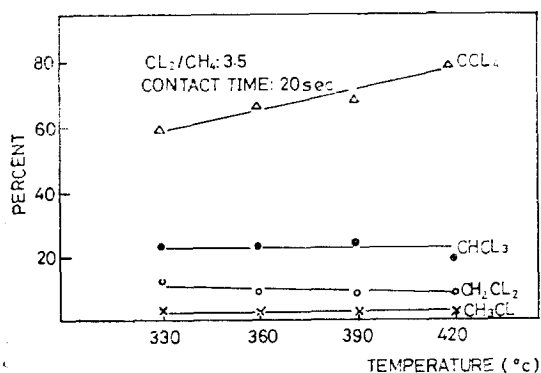


Fig. 13. Temperature Effect on Product Distribution

도를 바꾸어 가면서 전환율을 구한 것으로, 온도 및 원료 물비가 증가함에 따라 전환율도 증가함을 알 수가 있다. 반면 온도가 390°C에서 420°C로 증가함에 따라서는 전환율의 증가가 뚜렷하지 못함을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 일정한 온도에 대하여 반응 시간과 원료의 물비를 바꾸어 가면서 전환율을 구한 것으로 물비가 낮을수록 적은 반응시간내에 전환율이 일정한 값에 도달함을 볼 수 있는데 대체로 반응시간이 15초 이상이면 전환율이 일정한 값에 도달됨을 알 수 있다. 이때의 전환율은 대체로 원료의 물비가 1:1에서는 40%, 1:2에서는 60%, 1:3에서는 80%, 1:3.5에서는 82% 정도가 되는데, 반응기의 온도가 증가함에 따라 약간씩 높아짐을 관찰할 수 있었다.

3-3. 물비에 따른 생성물의 분포

일정한 온도와 반응시간에서 원료의 물비에 따른 생성물의 분포를 살펴보면 Fig. 10과 같다. 이 그림에서 나타난 결과로 부터 각 생성물에 대한 최적 물비(염소:메탄)는 메틸클로라이드는 1:1, 메틸렌클로라이드는 1:1.7~1:2, 클로로포름은 1:2.5~1:3, 사염화탄소는 1:3.5~1:4임을 알 수 있었다.

3-4. 온도에 따른 생성물의 분포

온도에 따른 생성물의 분포 상태는 Fig. 11—13과 같이 물비에 따라 다르게 나타났다. 물비가 1일 때에는 생성물의 분포가 온도에 큰 영향을 받지 않으나, 물비가 2인 경우에 메틸클로라이드와 메틸렌클로라이드는 조금씩 감소하다가 390°C에서 부터 일정해지며, 클로로포름과 사염화탄소의 경우는 증가하다가 390°C 이상에서 일정한 값을 나타낸다. 또한 물비가 3.5인 경우는 메틸클로라이드는 온도에 영향을 받지 않으나, 메틸렌클로라이드와 클로로포름은 조금씩 감소하는 반면 사염화탄소는 증가하는 경향을 나타낸다.

3-5. 반응시간에 따른 생성물의 분포

염소와 메탄의 물비와 반응온도를 일정하게 하

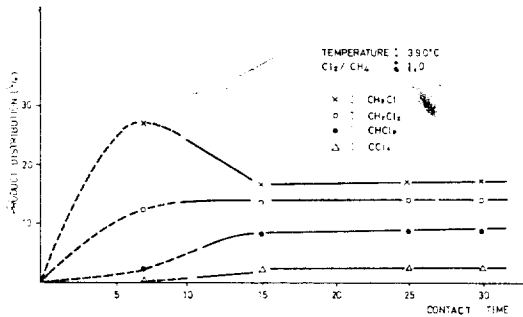


Fig. 14. Contact Time Effect on Product Distribution

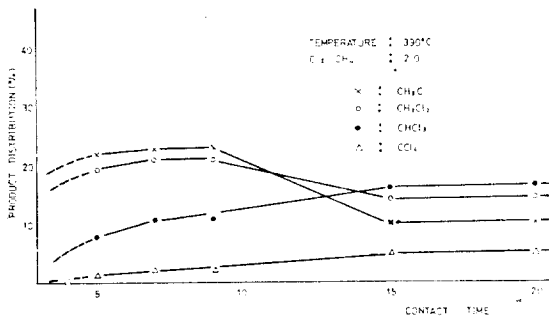


Fig. 15. Contact Time Effect on Product Distribution

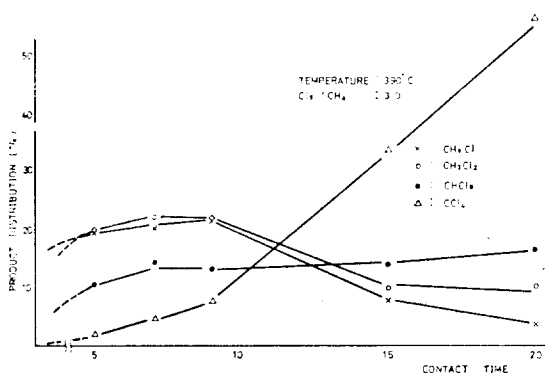


Fig. 16. Contact Time Effect on Product Distribution

였을 때, 반응시간에 따른 생성물의 분포 상태를 살펴보면 Fig. 14-16과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 물비가 1인 경우와 2인 경우에 있어서는 메칠클로라이드와 메칠렌클로라이드는 증가하다가 감소하게 되어 15초 이상에서는 일정한 값을 나타내는데, 최적조건은 5~10초 사이에서 나타나게 된다. 클로로포름 및 사염화탄소는 증가하다가 역시 15초에서부터 일정한 값을 나타나게 된다. 이는 물비가 1, 2인 경우에는 염소가 15초 이상에서 완전반응을 하였음을 나타낸다. 또 물비가 3이상인 경우에는 메칠클로라이드와 메칠렌클로라이드는 5~10초 사이를 기점으로 증가하다가 감소하며, 클로로포름은 15~20초 이후 거의 일정해지나, 사염화탄소는 증가하고 있다.

3-6. 최적 반응조건의 결정

각 물질의 최적 반응조건은 전환율과 생성물의 분포(product distribution)를 고려하여 결정하여야 한다. 메칠클로라이드의 경우 Fig. 10으로 부터 최적 물비는 1:1임을 알 수 있고 이 경우 생성물의 분포는 온도에 영향을 받지 않으므로, 전환율이 높은 온도인 390~420°C가 최적 온도가 된다. 또 Fig. 14로 부터 최적 반응시간은 5~10초임을 알 수 있다. 메칠렌클로라이드는 Fig. 10으로부터 최적 물비가 1:1.7~2임을 알 수 있고, 이 경우 생성물의 분포는 온도의 증가에 따라 조금씩 감소하나 반면 전환율은 온도의 증가에 따라 크게 증가하므로 최적 온도는 390~420°C가 된다. 또 Fig. 15에서 이때의 최적 반응시간은 10초가 되나, Fig. 9에서 보는 바와 같이 반응시간의 증가에 따라 전환율도 증가하므로, 10~15초가 최적 반응시간이 된다. 클로로포름 및 사염화탄소의 최적 물비는 Fig. 10로 부터 1:2.5~1:3 및 1:3.5~1:4임을 알 수 있고, 최적 온도는 390~420°C, 최적 반응시간은 Fig. 16으로 부터 15~20초 및 20초 이상임을 알 수 있다.

4. 결론 및 건의사항

본 연구에서 얻어진 결과들을 요약하면 다음과 같다.

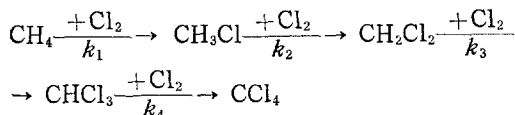
(1) 메탄의 염소화는 유동입자로 실리카젤을 이용한 일반용의 경우, 반응 속도식은 각 물질에 대하여 1차식임이 확인되었고 반응속도 상수는 다음과 같다.

$$k_1 = 4.445 \times 10^9 \text{Exp}(-18850/RT)$$

$$k_2 = 3.176 \times 10^9 \text{Exp}(-16170/RT)$$

$$k_3 = 6.975 \times 10^9 \text{Exp}(-18110/RT)$$

$$k_4 = 4.398 \times 10^9 \text{Exp}(-17800/RT)$$



(2) 전환율과 생성물의 분포를 고려하여 다음과 같은 각 물질의 최적 반응 조건을 얻을 수 있었다.

생성물	물 비 (Cl ₂ /CH ₄)	온도(°C)	반응시간 (sec)	전 환 율 (%)
CH ₃ Cl	1	390~420	5~10	40
CH ₂ Cl ₂	1.7~2.0	390~420	10~15	60
CHCl ₃	2.5~3.0	390~420	15~20	80
CCl ₄	over 3.5	390~420	over 20	90

(3) 본 연구 결과는 우리나라에서 경제적 타당성이 있는 메탄의 염소화 제품 생성의 원료로 LNG를 이용할 경우 공정의 대형화에 필요한기

초 자료로서 직접 활용될 수 있는 것으로 기대되며 특히 국내에서는 메칠렌클로라이드의 수요가 가장 많으므로, 실제 공정선택시의 운전 조건으로, 반응온도 390°C, 반응시간 15 sec, 반응물비율 1.7을 제시한다.

참고 문헌

1. S.J. Kim, J.J. Park, and E.S. Lee, M.S. Thesis, KAIS, Seoul, Korea, 1980.
2. L.F. Hatch & S. Mater, Hydrocarbon Processing, **56**(1977), 153.
3. P.R. Johnson, J.L. Parsons, and J.B. Roberts, Ind. Eng. Chem., **51**(1959), 499.
4. S. Hiromi, Prepr., Div. Pet. Chem., Am Chem. Soc., **13**(1968), A 49.
5. V.A. Kernerman and V.A. Gorin, Khim. Prom(Moscow), **46**(1970), 403.
6. E.T. McBee, Ind. Eng. Chem., **40** (1948), 1611.
7. E.B. Thomas, Canadian Patent 524, 469 (1956).
8. V. Berti and G. Salvi, Rivista dei Combustibili, **1**(1947), 64.
9. M.J. Skeefers, U.S. Patent 2, 688, 592 (1954).
10. R. Ukaji, K. Maruo, S. Misaki and S. Ogawa, U.S. Patent 3, 267, 161(1966).
11. E.T. McBee, H.B. Hass, C.M. Neher, and H. Strickland, Ind. Eng. Chem., **34** (1942), 296.