

염소 라디칼이 촉매로 작용하는 에틸렌 디클로라이드 열분해 반응의 해석

이주혁 · 최병석 · 이상욱* · 오주석* · 이종협†

서울대학교 응용화학부

*한화석유화학(주) 중앙연구소

(1999년 4월 20일 접수, 1999년 10월 18일 채택)

Analysis of Cl-Radical Catalysis in Ethylene Dichloride Pyrolysis Reaction

Joohyoun Yi, Byung-Seok Choi, Sang-wook Lee*, Joo Seok Oh* and Jongheop Yi†

School of Chemical Engineering, Seoul National University

*Research Center, Hanwha Chemical Corp.

(Received 20 April 1999; accepted 18 October 1999)

요 약

본 연구에서는 무산소 조건의 Ethylene Dichloride(EDC) 열분해 공정을 화학 반응 속도론 기법을 이용하여 해석하고 그 결과를 현재 조업중인 실제 EDC 열분해 공정 결과와 비교 분석하였다. 200여개의 radical 연쇄 반응으로 이루어지는 EDC 열분해 반응 네트워크를 H 및 Cl abstraction, 열분해로 인한 radical 생성 및 소멸 이론에 따라 분류하여 전체 반응 네트워크를 체계적으로 구성하였으며, 그 결과를 바탕으로 조업 온도와 첨가제의 변화에 따른 EDC 분해 효율과 부산물 산출 비율에 관한 상관 관계를 도출하였다. 본 연구를 통하여 상용 EDC 분해로의 해석 기법을 확립하게 되었으며, vinyl chloride의 수율 향상 방법 및 부산물 생성 메커니즘을 확립하여 EDC 분해로의 최적 조업 조건을 도출하는 방법론을 제시하였다.

Abstract – The pyrolysis of ethylene dichloride (EDC) is investigated on the base of kinetic mechanism schemes. Hundreds of radicals and molecular reactions and H and Cl abstraction are involved and thermodynamic functions and reversible kinetics were considered simultaneously in the schemes. The cracking depth of EDC and the amount of by-products are calculated as a function of operating temperature and additive concentration. The calculated results are in good agreement with the trend of the commercial plant data. Suggested methodology can provide practical responses involved in the operation of an industrial EDC pyrolysis unit.

Key words: EDC, Ethylene Dichloride, Pyrolysis, Vinyl Chloride, Computational Chemical Kinetics

1. 서 론

Ethylene Dichloride(EDC)의 열분해 반응은 1950년대 초반부터 이루어진 Vinyl Chloride(VC) 제조 방법이다. VC는 acetylene에 HCl을 첨가하는 acetylene법, 산소가 존재하는 조건에서 에틸렌과 HCl을 반응시켜 얻는 oxychlorination법 그리고 EDC를 열분해하여 HCl과 VC를 얻는 에틸렌법이 있다[1]. 또한 EDC와 에틸렌을 산소 조건에서 반응시키는 Kureha법이나 acetylene과 에틸렌을 병용하여 VC를 생산하는 방법도 사용되고 있다[1]. 이와 같은 VC 생성 공정은 모두 고온 흡열 반응으로 구성되어 있으며, 강력한 radical 반응 메커니즘으로 구성되어 있다. 이때 Cl radical이 반응 해석에 가장 중요한 인자 중의 하나이다.

Cl이 촉매로 작용하는 열분해 반응에 대한 연구는 Kurtz에 의해 기초적인 내용이 완성되었다[2]. 주로 alkane이나 alkyl halide의 열분해 연구는 주로 alkane 등의 값싼 유기화합물을 고분자 중합이 가능하

alkene으로 바꾸는 형태의 연구에 초점을 맞추어 이루어졌다. Benson은 alkyl chloride의 열분해 관련 연구와, 열분해 과정에서 고분자 중합이 이루어지는 reaction path의 규명을 상세히 연구하였으며, Senkan은 열분해 과정에서 coke의 생성에 관한 많은 연구 결과를 발표하였다[3, 4]. 이 연구에서 soot 생성 메커니즘에 관한 고찰과 aromatic 물질들의 생성에 관한 이론들이 제시되었고, 초기 조건의 coke 생성에 관한 연구가 수행되었다[5]. Ranzini는 앞선 alkane의 열분해 연구 결과를 EDC 열분해에 적용하였으며, pilot plant 결과와 모사 결과를 조합하여 EDC 열분해로 해석 프로그램을 제안하였다[6]. Ranzini의 연구에서 EDC 열분해를 kinetic, reactor, furnace, coking 네 가지 모델로 나누어 해석하는 방법이 제시되기도 하였다[7]. 이러한 결과는 현장 조업 결과를 잘 반영한 장점이 있으나 반응 메커니즘에 대한 심도있는 이론적 배경은 부족한 단점이 있다.

Radical은 비공유 전자쌍이 존재하는 극성 없는 물질을 뜻하며, 주로 octet에서 전자가 하나 빠진 물질로 생성되기 때문에 할로겐 화합물로부터 생성되는 경우가 많다. EDC 열분해 반응식 연구의 핵심은 내부에서 일어나는 이 radical reaction의 해석 방향에 있다.

†E-mail: jyiecerl@snu.ac.kr

Radical이 관여하는 EDC 열분해 반응은 짧은 시간에 이루어지며 수많은 반응이 동시에 이루어지기 때문에 정성적으로 설명하기가 쉽지 않다. 90년대 초에 이루어진 Ranzi 등[6]의 연구에서는 반응 메커니즘 자체를 정확히 구현하기보다는 반응에서 이루어지는 열 출입만을 정량적으로 계산하여 전체 EDC 공정 모사를 행하였다. 따라서, 전체적인 공정 수율에 대한 모사는 쉽게 이루어질 수 있으나, 미량 생성되는 불순물에 대한 고찰과 분해 촉진제 및 분해 억제제에 관한 합리적인 설명이 부족하였다.

Cl radical이 관여되는 세부적인 반응 메커니즘은 Senkan, Benson 등[3-5]에 의해 연구되었으며, 이 연구를 바탕으로 열분해 과정에서 radical의 거동이 상당 부분 규명되었다.

본 연구에서는 radical 반응 이론을 바탕으로 전산 화학 속도론(computational chemical kinetics) 기법을 사용하여 높은 온도에서 빠른 속도로 일어나는 EDC 열분해 반응을 체계적으로 해석하였으며, 얻어진 결과를 실제 현장에서 조업중인 EDC 열분해로와 비교하여 검증하였다. 또, 조업 조건에 따른 조업 결과를 예측하고, 실제 현장 결과와 비교하여 그 타당성을 입증하였다.

2. 반응 메커니즘의 구축

2-1. EDC 열분해 반응

Radical 반응은 개시(initiation), 전파(propagation), 종결(termination)의 세 단계를 거치는 것으로 고려된다. Initiation 반응은 EDC에서 Cl radical이 생성되는 반응으로부터 시작된다. UV존재 아래 Cl₂와 같은 할로겐 기체들이 존재할 경우와는 달리 alkyl halide가 고온 조건에서 Cl radical을 생성하는 것은 매우 어려운 반응이다. Cl radical을 생성하는 주요 반응은 Table 1에 나타나 있다. 일반적인 열분해 반응에서는 H radical도 매우 큰 관여를 하게 되며, Table 2에는 EDC 열분해 반응에서 H radical이 생성되는 반응의 활성화 에너지를 제시하였다.

Table 1과 2의 활성화 에너지를 서로 비교하여 보면, Cl radical 생성 반응이 비슷한 구조의 화합물로부터 H radical이 생성되는 반응에 비해 훨씬 쉽게 일어나는 것을 알 수 있다. 특히 EDC 열분해로가 조업되는 800 K 미만의 온도에서는 Cl radical 생성 속도가 H radical 생성속도에 비해 약 100배 이상 높게 나타난다. 산소가 존재하는 조건에서는 H radical의 발생이 OH radical에 의해 유도되어 비교적 쉽게 이루어질 수 있으나[4], 본 연구에서 대상으로 삼은 열분해 반응은 산소가 투입되지 않는 무산소 조건의 반응이다.

따라서, EDC 열분해 반응은 radical이 매개되는 반응이기는 하지만 일반적인 열분해 반응과 같이 H radical 등의 반응 영향을 고려할 필요 없이 Cl radical과 Cl radical로부터 파생되는 주요 radical만을 연구

대상으로 삼아도 전체 반응을 해석할 수 있다.

반응의 propagation 메커니즘은 H abstraction으로 이루어지는 반응의 전파와 고분자 중합 과정의 두 가지로 해석할 수 있다. H abstraction 반응은 Cl radical이 촉매로 작용되는 열분해 반응의 주된 메커니즘으로 알려져 있으며, 고분자 중합 반응은 이중 및 삼중 결합이 생성되어 있는 물질에 비교적 안정한 alkyl radical이 작용하여 반응이 진행되는 형태이다.

H abstraction 반응은 식 (1)과 같은 형태로 EDC와 같은 탄화수소에 Cl radical이 작용하여 수소를 하나 분리하여 안정한 ethylene chloride radical과 HCl을 생성한다.



이 반응의 결과로 얻어진 $\dot{\text{C}}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ 에서 Cl radical 하나가 분리되어 최종적인 VC를 생성하게 된다[4, 8, 9]. Propagation은 이와 같이 radical이 EDC 등의 물질에 작용하여 수소를 하나 분리하는 형태의 H abstraction 반응이 주 생성물을 생성하는 메커니즘이 된다.



H abstraction 반응은 acetylene 등의 C₂ 계열의 부산물 생성을 설명하는 중요한 역할을 한다. 또한, 이 반응은 역반응이 가능한 가역반응이기 때문에, chloroethane과 같은 포화 탄화수소의 생성 원인을 설명할 수 있다. H abstraction은 radical을 가진 물질이 탄화수소에서 수소를 유리하여 안정한 물질로 변하는 반응이다. 본 연구에서 고려된 반응 물질 중 Cl radical이 H abstraction 반응에 대한 활성이 가장 강하였으며 그 다음이 C₁ 계열의 radical이었다. 여러 분자로 구성되고, 가지가 많이 달린 radical일수록 H abstraction 반응성은 떨어지게 된다. Table 3에 제시된 반응 상수들이 이러한 사실을 뒷받침하고 있다.

Propagation의 다른 경로는 고분자 중합 과정으로 이루어지는 것이다. 고분자 중합 형태는 다음과 같은 단위 반응으로 이루어지며,



만약 R이 Cl인 경우, 이중 결합이 있는 물질과 반응하면 다음의 식 (6)과 같은 반응 경로를 거치게 된다.



이 반응은 Cl radical과 같은 수명이 짧은 radical보다는 수명이 긴 물질들에 의해 더욱 잘 일어나게 된다. 또한 radical과 만나는 물질이 이중 결합을 가진 물질보다 삼중 결합을 가진 물질과 같이 π 결합을 많이 갖고 있는 물질들인 경우 반응 활성도는 더 높다[4].

따라서 공정에 acetylene 등이 첨가되어 있으면 이 반응은 비교적 활발하게 일어난다. Table 4에 acetylene 존재 하에서 각 radical의 반응 상수가 나타나 있으며 H abstraction 반응과는 달리 radical의 탄소 개수가 증가하더라도 반응 속도는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Termination 반응은 다음과 같이 세 가지로 구분할 수 있다.



Cl의 농도에 비해 R의 존재 농도가 훨씬 높기 때문에 (7)의 종결 반응보다는 (8), (9)의 경로를 통해 종결이 이루어지는 것이 지배적인 것으로 고려된다.

Table 1. Kinetic parameters of initiation reactions for Cl radicals

| Reaction | A | b | Ea(cal/mole) | Ref. |
|---|-----------------------|------|--------------|------|
| Cl ₂ +M=2 Cl· | 1.00×10 ¹³ | 0.0 | 47000 | [6] |
| EDC=CH ₂ ClCH· +Cl· | 1.00×10 ²⁸ | -4.6 | 86509 | [18] |
| CCl ₄ =CCl ₃ · +Cl· | 1.00×10 ¹⁷ | 0.0 | 70000 | [6] |

$$k = A T^b e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Table 2. Kinetic parameters of initiation reactions for H radicals

| Reaction | A | b | Ea(cal/mole) | Ref. |
|--|-----------------------|------|--------------|------|
| EDC=CH ₂ ClCCl· +H· | 3.16×10 ¹⁵ | 0.0 | 97400 | [18] |
| CH ₄ =CH ₃ · +H· | 1.10×10 ³³ | -2.4 | 105150 | [19] |

$$k = A T^b e^{-\frac{E_a}{TR}}$$

Table 3. Kinetic parameters of H abstraction reactions I

| Reaction | A | b | Ea(cal/mole) | Ref. |
|--|-----------------------|-----|--------------|------|
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot = \text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{HCl}$ | 1.00×10^{13} | 0.0 | 3100 | [18] |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}\cdot = \text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{CH}_3\text{Cl}$ | 1.16×10^{11} | 0.0 | 9000 | [18] |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot = \text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ | 1.00×10^{15} | 2.0 | 19783 | [18] |

$$k = A T^b e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Table 4. Kinetic parameters of C_1 , C_2 , C_3 , C_4 propagation reaction with acetylene

| Reactions | A | b | Ea(cal/mol) | Ref. |
|--|------------------------|-----|-------------|------|
| $\text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_5\cdot$ | $1.00 \times 10^{9.3}$ | 0.0 | 9100 | [11] |
| $\text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{CH}_2 = \text{C}_4\text{H}_5\cdot$ | $1.00 \times 10^{8.9}$ | 0.0 | 6900 | [11] |
| $\text{C}_3\text{H}_5\cdot + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_7\cdot$ | $1.00 \times 10^{9.0}$ | 0.0 | 6900 | [11] |
| $\text{C}_4\text{H}_5\cdot + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_7\cdot$ | $1.00 \times 10^{8.9}$ | 0.0 | 6900 | [11] |

$$k = A T^b e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Table 5. Kinetic parameters of H abstraction reactions II

| Reaction | A | b | Ea(cal/mole) | Ref. |
|---|-----------------------|-----|--------------|------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}\cdot = \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{HCl}$ | 4.94×10^{13} | 0.0 | 198 | [18] |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot = \text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{HCl}$ | 1.00×10^{13} | 0.0 | 3100 | [18] |

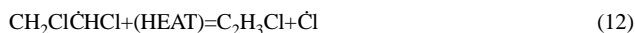
$$k = A T^b e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

2-2. Vinyl Chloride의 생성 반응

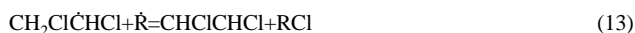
VC 생성 과정은 크게 세 단계를 거친다. 먼저 EDC가 H abstraction 과정을 거쳐 radical로 변하게 된다.



$\dot{\text{C}}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ Cl radical이 분리되는 방법은 다음과 같은 두 가지를 생각할 수 있다.



본 연구 결과 식 (11)이 식 (12)에 비하여 주된 분해 경로임이 밝혀졌다. CH_2ClCHCl 과 radical이 만날 경우에는 식 (13)과 같은 H abstraction 반응으로 전체적인 반응이 이루어지게 된다.



2-3. Acetylene(C_2H_2)의 생성 반응

Acetylene 생성 반응은 VC의 H abstraction 반응으로부터 이루어진다. 따라서, 반응식의 경로는 먼저 VC에서 H가 하나 사라지는 다음 반응으로부터 시작된다.



여기서 생성된 CHClCH 은 고온에서 Cl radical이 유리된다.

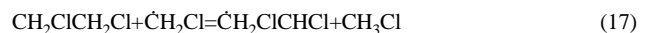


따라서, acetylene의 생성량과 Cl radical의 존재 농도는 직접적인 관계가 있으며, acetylene을 생성하기 위한 중간 단계인 CHClCH 에서 Cl을 제거하는 반응은 높은 열량을 필요로 하기 때문에 고온에서 활발하게 일어나게 된다.

2-4. C_1 화합물의 생성

C_1 화합물은 EDC에서 공급된 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ 이 termination 혹은 H abstraction 반응이 이루어지면서 다른 형태로 바뀌게 된다. 그러나, C_1 화합물의 경우에는 EDC의 C-C 결합이 갈라져 생성되는 양은 매우 적다. 또한, H abstraction 반응이 진행될수록 H가 줄어드는 형태의 반응이 이루어지므로 반응이 계속 진행된다면 CCl_4 가 최종 생성물로 남게 된다. 이는 Weissman 등의 결과와 일치한다[10].

CCl_4 에서 출발한 반응물질에는 H가 Cl 대신 첨가되는 반응이 이루어지기가 매우 어렵다. 따라서 만약 공정상의 필요에 의해 임의로 CCl_4 를 주입하더라도 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ 과 CH_3Cl 등의 물질은 CCl_4 가 아닌 EDC 등에서 생성된다. EDC의 농도가 비교적 높은 상황에서는 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$, CH_3Cl 은 EDC를 공격하게 되며, 다음의 식 (17)을 일으키게 된다.



2-5. C_3 이상 화합물의 생성

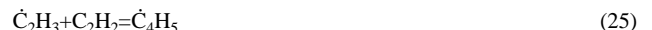
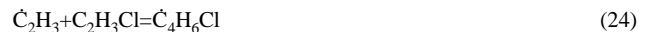
C_3 이상의 화합물을 생성하기 위해서는 새로 C-C 결합이 생성되어야 한다. 따라서, 반응은 H abstraction 반응이 아닌 polymerization에 의해 분자량이 높은 물질들이 주로 생성된다.

Polymerization 과정은 생성된 radical 물질이 이중 결합 혹은 삼중 결합을 가진 물질과 반응하는 경로이다.



이 과정이 연속적으로 이루어지게 되며 이 반응은 결국 coke의 생성으로 반응이 종결된다.

Polymerization 반응은 acetylene으로부터 시작하는 다음의 식 (19)-(22)와 VC로부터 얻어지는 (14), (23)-(26)의 일련의 반응으로 진행된다[11].



삼중 결합이 풀리면서 일어나는 반응이 이중 결합이 풀리면서 일어나는 반응보다 훨씬 활성화 에너지가 낮기 때문에 acetylene이 VC보다 훨씬 큰 반응성을 나타낸다. 사슬의 길이가 길어질수록 활성화 에너지가 작아 반응이 쉽게 이루어질 수 있지만, 반응물의 농도는 점차 낮아지기 때문에 실제 분자량이 높은 물질로 중합되는 반응은 그다지 활발히 이루어지지 않는다. C_4 이상의 물질들의 생성도 (14), (19)-(25)와 동일한 메커니즘이 반복되어 이루어진다.

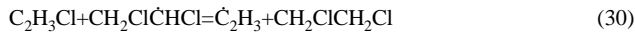
2-6. Butadiene과 Chloroprene의 생성

Butadiene의 생성은 VC의 품질을 떨어뜨릴 뿐만 아니라, coke의

강력한 precursor 물질로 생각되고 있기 때문에 정량화가 매우 중요하다. (24)와 (27)에 butadiene의 생성 과정이 나타나 있다.



Butadiene은 vinyl chloride와 vinyl chloride에서 유도된 \dot{C}_2H_3 가 서로 반응하여 이루어진다. \dot{C}_2H_3 의 생성 과정은 vinyl chloride가 직접 열 분해되어 생성되는 (30)과, vinyl chloride에서 Cl radical abstraction 반응을 일으키는 (28)-(30) 반응이 있다.



또한, \dot{Cl}_3 와 같은 물질에 의한 Cl abstraction도 이루어지게 된다. H abstraction 반응과는 반대로 (30) 반응이 \dot{C}_2H_3 를 생성하는 주된 반응으로 계산되었다. (30) 반응은 온도의 제곱에 비례하기 때문에[18], 온도가 높아지면 butadiene의 생성량은 급속히 증가한다.

Chloroprene은 EDC 열분해 반응에서 가장 많이 생성되는 부산물 중의 하나이며 반응 메커니즘은 (31)을 따른다.



3. 수치 해석

본 연구 대상인 EDC 열분해로는 총 16개의 열로 이루어져 있으며 그 길이는 약 316 m인 코일형 반응기와 이를 둘러싸고 있는 가열로로 구성되어 있다. 계산의 편의를 위하여 반응로는 일직선으로 이루어져 있다고 가정하였으며, 반응기 안의 유체는 평류(plug flow)로 가정하였다. 초기 반응 압력은 11.3 기압으로 실제 반응 조건과 동일하게 설정하였다. 현장 조업 조건과 동일한 온도 분포를 가정하여 다음과 같은 에너지 수지식을 계산하였다.

$$\rho u A \left(\sum h_i \frac{dY_i}{dx} + \bar{C}_p \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} \right) = aQ \quad (32)$$

여기서 ρ 는 반응물의 밀도, \bar{C}_p 는 평균 열용량, Q 는 외부로부터 받는 열량, A 는 파이프의 단면적, a 는 파이프 단위 길이 표면적, h_i 는 엔탈피를 의미한다.

각 물질의 열용량은 Nasa-Chemkin database를 사용하였으며, 이 database는 다음의 형태로 구성되어 있다.

$$\frac{C_p}{R} = (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) \quad (33)$$

열용량 데이터로부터 다음과 같이 엔탈피 및 엔트로피를 구할 수 있다[12-15].

$$\frac{\Delta H}{RT} = \int \bar{C}_p dT, \quad \frac{\Delta S}{R} = \int \frac{\bar{C}_p}{T} dT \quad (34)$$

각 지점별 반응물의 조성은 시간에 따른 반응물의 농도 변화로 계산되며, 반응 속도식은 식 (35)와 같이 표현된다.

$$v = k[X]^n[Y]^m \quad (35)$$

반응 속도 상수는 식 (36)과 같은 수정된 아레니우스 식으로 나타낼 수 있다.

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (36)$$

반응은 정반응과 역반응이 동시에 고려되는 평형 반응을 기준으로

하였으며, 정반응 상수는 문헌값을 사용하였으며, 역반응 상수는 (37)식과 같은 방법으로 평형 상수를 계산한 후 정반응 속도 상수로 나누어 계산하였다[12-15].

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (37)$$

미분 방정식의 풀이는, Chemkin III Plug 패키지를 사용하였으며 다양한 반응 조건에 따라 수치 해석을 하여 그 결과를 실제 현장 데이터와 비교하였다. 또한 조업 관련 변수들을 다양하게 변화시켜 가면서 그 현상을 살펴보고 최적 조업 조건을 예측하고자 하였다.

4. 결과 및 해석

4-1. 온도 영향과 부산물 및 반응 효율

연구 대상 시스템의 반응 온도는 실제 현장 조업 조건에 가장 가까운 5차 회귀식($R^2=0.9997$)으로 대입하였으며 Fig. 1에 그 온도 분포가 제시되어 있다. 모사 결과 EDC의 최종 분해율은 약 51% 정도가 얻어졌으며, 실제 현장 데이터는 50-55% 정도의 분해율로 운전되고 있었다. Fig. 2에는 반응기 길이에 따른 분해율이 나타나 있으며, Fig. 1과 비교하여 분석하였을 때, 반응 온도가 700 K 이상이 유지되어야만 비로소 EDC 분해 반응이 시작되었고, 730 K 이상으로 유지되어야 분해율이 급속하게 증가하는 사실을 알 수 있었다.

부산물 중 비교적 생성량이 많은 acetylene의 농도변화를 Fig. 3에 제시하였다. 아세틸렌의 생성은 온도에 매우 민감하기 때문에 고온 영역에서 약간의 온도 변화만으로 전체 아세틸렌의 생성량은 큰 차이를 보였다. Fig. 4에는 정상 조업 조건과 반응기 끝부분의 온도를 2%정도 상향 조정한 새로운 조업 조건에서 운전되었을 때 아세틸렌 생성량 변화를 제시하였다.

Acetylene의 생성량은 약 1,500 ppmV 정도로 예측되었으며, 실제 현장 데이터는 1,000-2,000 ppmV사이의 값이 얻어져 수치 해석 결과와 현장 조업 결과는 거의 일치함을 알 수 있다. Acetylene은 분자량이 높은 물질과 coke를 생성하는데 직접적인 영향을 주는 물질로 알려져 있으며 식 (19)-(22)에 그 생성 과정을 제시하였다.

Acetylene은 주로 VC로부터 생성되는 과정을 거치므로, 일단 VC의 생성이 이루어져야 반응이 개시된다. 따라서, acetylene이 반응기에서 최초로 생성되는 지점은 VC가 생성되는 지점과 일치하는 것으로 나타났다. Acetylene은 VC보다 고온에서 생성되었고, VC보다 온

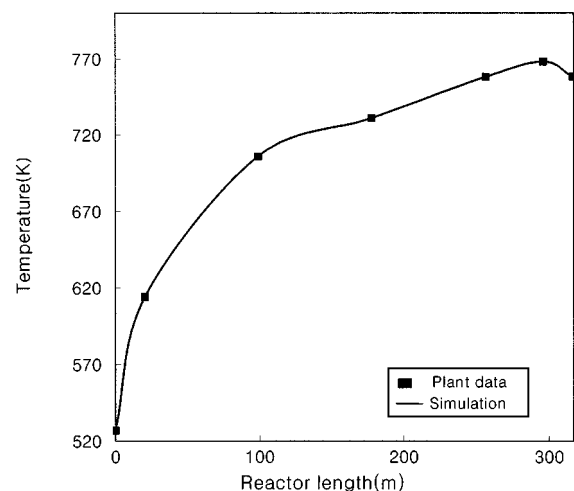


Fig. 1. Temperature profile of EDC pyrolysis reactor at normal operating condition.

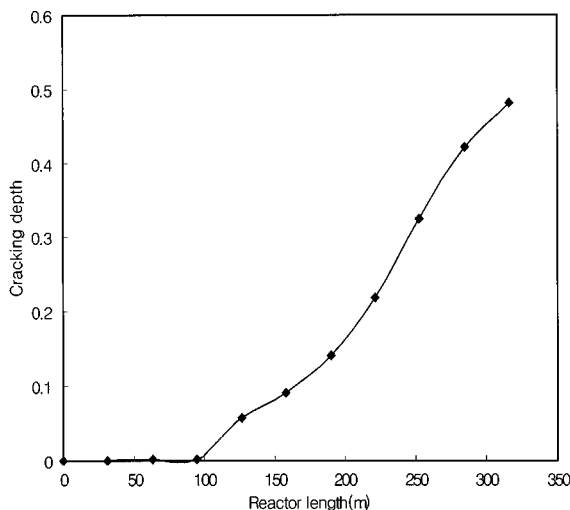


Fig. 2. The cracking depth of EDC as a function of reactor length.

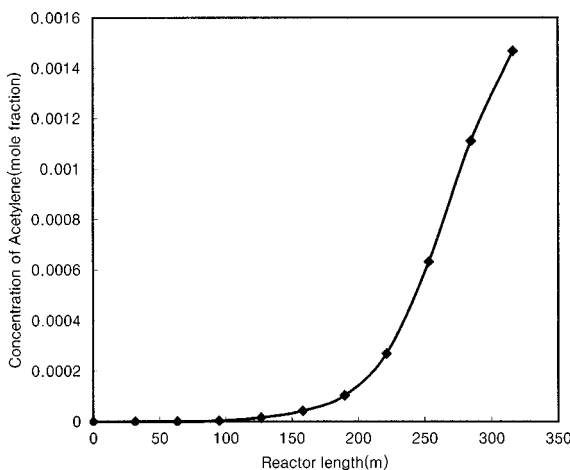


Fig. 3. The concentration of acetylene as a function of reactor length.

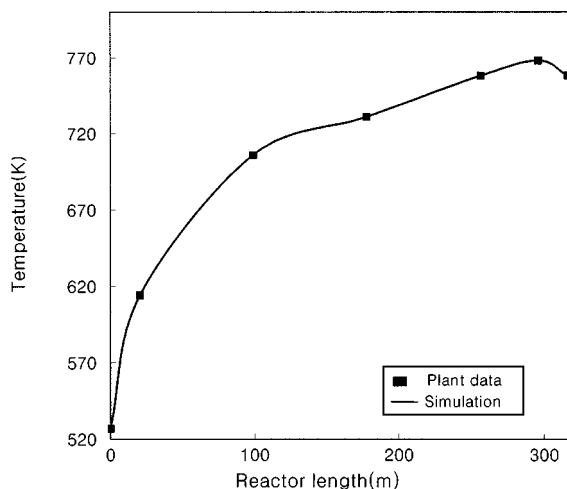


Fig. 4. Comparison of the concentration of acetylene at normal condition and higher temperature condition.

도에 따른 생성량의 변화가 민감한 것으로 예측되었다.

반응기의 반응 온도 프로파일을 변화시키는 것은 전체적인 반응 수

율과 부산물 생성에 큰 영향을 주었다. 반응 온도가 높으면 높을수록 EDC 분해율과 부산물의 생성 비율은 동시에 증가하였다. 특히 반응기 끝부분 약 20 m 정도의 온도 프로파일과 분해율 및 부산물 생성 비율이 큰 관계가 있는 것이 확인되었다. 반응기 끝부분의 온도를 약 10 K 정도 올려 주면 EDC 분해율이 2-3% 정도 상승하였고, 이 결과는 현장 조업과 거의 일치하였다. 그러나 반응기의 반응 온도가 증가하면 acetylene 등의 coke 유발 물질들이 같이 증가하는 결과를 가져왔다. 반응기 끝부분의 온도를 약 10 K 정도 올렸을 경우, 온도 상승에 따른 acetylene의 증가 속도는 EDC의 분해율 증가 속도를 훨씬 상회하여 20% 정도 더 많은 acetylene이 생성됨이 예측되었다. 온도가 높아질수록 EDC 분해율은 증가하며, acetylene의 생성 비율은 EDC의 증가율보다 큰 값을 나타내는 결과를 얻었다. 특히 760 K 이상의 온도에서 acetylene의 생성 비율은 큰 폭으로 증가하였다. 따라서, 반응기 끝부분의 온도를 올려 주는 간단한 방법으로 분해율을 증가시킬 수 있지만 이 방법을 사용한다면, coke의 유발 물질들이 증가하기 때문에 운전기간이 짧아질 것으로 예측된다.

따라서, coke 유발 부산물을 감소하는 방향으로 반응을 이끌기 위해서 반응기 전체적인 조업온도를 760 K 미만으로 유지하면서 분해율을 증가시키는 방향의 조업 조건 변화를 설정하였다. 이 경우 반응기의 저온 영역의 온도를 점차 높여가면서 수치해석을 반복하여 Fig. 5와 같은 온도 조건을 제시하였으며, 이 온도 조건으로 조업을 할 경우 acetylene의 생성량은 감소하면서 반응 수율은 훨씬 좋아지는 수치해석 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 중간 지점에서 반응물의 온도 상승 폭이 기존 조업 조건보다 크게 이루어져야 하기 때문에 이 조업 조건을 유도하려면 에너지 소모량의 증가와 가열로 운전에 관한 실질적인 기술이 요구된다.

Fig. 5의 점선은 기존 조업 조건을 나타내며 실선은 수치 해석 결과 제시된 조건이다. 제시된 바와 같이 온도 조건을 바꾸게 되면 반응기 100-200 m 지점에서 분해율이 2-3% 정도 높아졌으며, 최종 acetylene 생성량은 그다지 높지 않은 계산 결과를 얻을 수 있었다. 제시된 온도 조건의 acetylene 생성에 관한 결과가 Fig. 6에 제시되어 있다. 760 K 미만의 온도를 계속 유지하여 조업을 하는 경우 acetylene은 급격하게 증가하는 정상 조업 조건과는 달리, 주어진 반응 온도에서 완만하게 증가하는 형태를 띠는 것으로 나타났다. 따라서, acetylene의 생성량은 반응 초기에는 다소 증가하는 경향을 보이다가 반응기 끝부분에서는 오히려 기존 조업 조건의 결과로 생성된 acetylene보다 적은 양이 생성되는 것이 계산되었다.

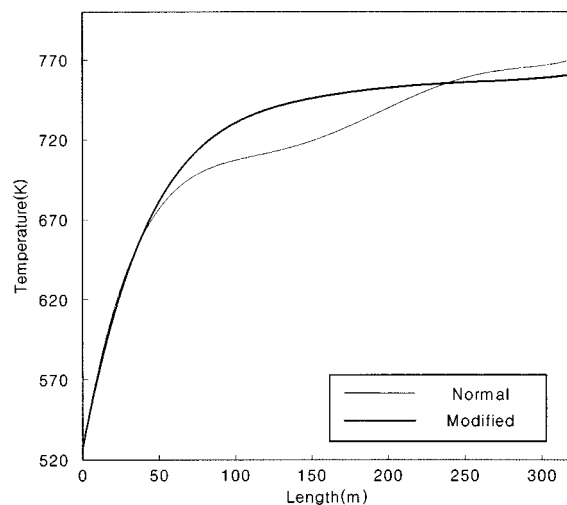


Fig. 5. Temperature profile of EDC cracking coil.

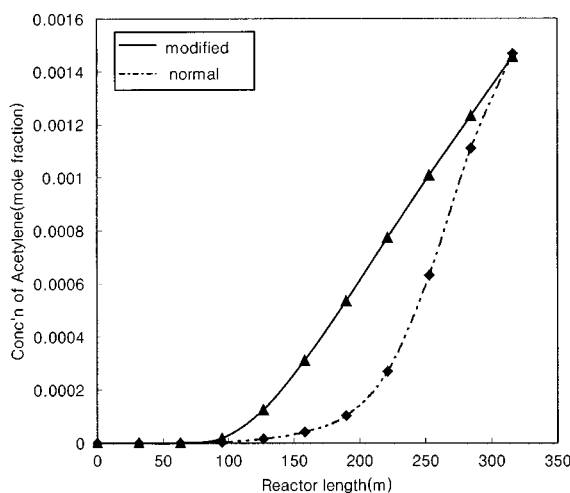


Fig. 6. Concentration of acetylene at normal operating condition and modified operating condition.

따라서, 반응 온도의 조절만으로 EDC 열분해 반응과 관련된 여러 가지 현상들을 직접 제어하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있다. 그러나, 온도 조절은 에너지 소비와 직결된 문제이기 때문에 현장에 직접 적용하기 위해서는 에너지 소모량과 관련된 추가적인 경제성 분석이 요구된다.

4-2. 반응 첨가물과 반응 양상

4-2-1. 반응 촉진제

EDC 열분해 반응에서 널리 사용되는 반응 촉진제인 CCl_4 가 첨가된 경우를 고려하였다. CCl_4 가 약 1,000 ppmV 정도 첨가되었을 때 반응 수율은 약 3-4% 정도 증가한 54-55% 정도가 얻어졌다. CCl_4 의 첨가량이 적을 때는 추가되는 첨가량에 따라 반응 수율의 변화 폭이 비교적 컸으며, 첨가량이 많아질수록 증가 경향이 서서히 감소하였는데, 대략 1,500 ppmV의 CCl_4 정도의 양이 그 경계값이었다. CCl_4 의 첨가에 따른 반응 수율의 변화가 Fig. 7에 제시되어 있다.

CCl_4 의 반응에서의 역할은 Ranzi 등에 의하여 그 이론적인 배경이 처음 제시되었으며, 반응 전반의 Cl radical의 공급자 역할을 하게 된다[6]. Radical 개체의 순간 존재 농도는 보통 10^{-10} 정도의 물분율을 지니지만, 약간의 radical 농도 변화는 반응 전체에 영향을 미치게 된

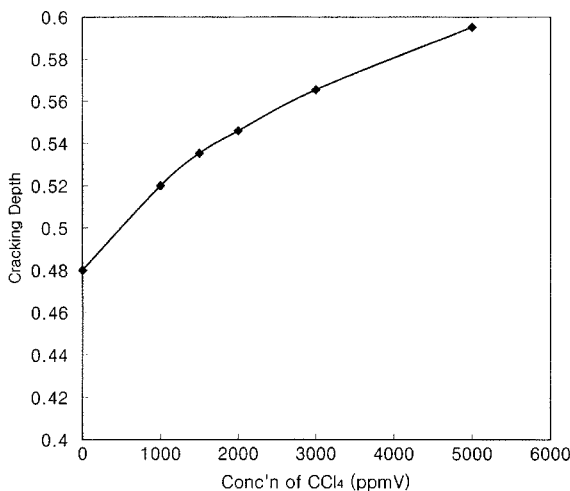


Fig. 7. The relationship between cracking depth and the concentration of CCl_4 .

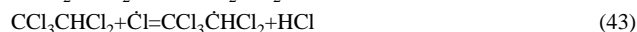
다. 본 연구의 조사 결과 Cl radical이 10^{-9} 정도의 물분율을 유지하면 EDC 분해율이 급격히 높아지는 것으로 확인되었다.

그러나, CCl_4 의 첨가량이 증가함에 따라 반응으로부터 얻어지는 부산물 전체의 농도도 증가하였다. 특히 CCl_4 가 증가함에 따라 acetylene과 C_4 계열의 화합물의 증가량이 특히 두드러졌다. Acetylene은 VC의 열분해 과정을 거쳐 주로 생성되기 때문에, acetylene의 발생 증가율은 EDC 분해율과 거의 일치하였다. C_4 계열의 화합물들은 acetylene과 radical의 존재농도의 곱의 관계가 있기 때문에 Cl radical의 농도가 증가함에 따라 C_4 계열의 화합물의 증가량은 acetylene보다 훨씬 많았다.

CCl_4 가 존재하지 않는 상황에서 CCl_4 이 존재할 때와 동일한 수율을 얻기 위해서는 정상 조업 조건에서 반응기 종단 부분의 온도를 10-15 K 정도 증가시킬 필요가 있었으며, 이러한 온도 증가는 앞서 언급한 바와 같이 여러 부산물의 농도 증가를 유발하고 결국 coke의 생성 속도를 증가시킬 것으로 고려된다.

4-2-2. 반응 저해 물질들

EDC 열분해 반응의 반응 저해 물질은 EDC와 경쟁 반응을 하여 전체적으로 Cl radical이 감소하는 방향으로 평형을 유도하는 물질들이다. (38)-(43)에서 H가 많은 물질일수록 H abstraction이 훨씬 쉽게 일어나며, Cl이 많은 물질일수록 H abstraction이 상대적으로 어렵다. Table 3에 (38)과 (42) 반응에 대한 활성화 에너지를 비교하였다.



본 연구에서는 실제 공정상에서 부산물로 생성되는 chloroethylene ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$)이 소량 반응물에 첨가될 경우, 전체적인 반응 거동 변화를 계산하여 보았으며 그 결과가 Fig. 8에 제시되어 있다.

Chloroethylene이 1,000 ppmV 첨가되면 반응 수율이 1-1.5% 정도 감소한다. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 은 Cl radical 하나로 인한 H abstraction 반응에 의해 $\text{CH}_2\text{Cl}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 을 생성하며, 이 중간체는 다시 VC 및 다른 부산물들을 생성하게 된다. Chloroethylene이 주입된 경우 주입량에 따라 EDC 분해율은 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 반응의 부산물로 acetylene, butadiene과 Cl radical이 증가하였다. Chloroethylene의 주입 농도 증가에 따른 butadiene 발생량 변화 추이가 Fig. 9에 제시되어

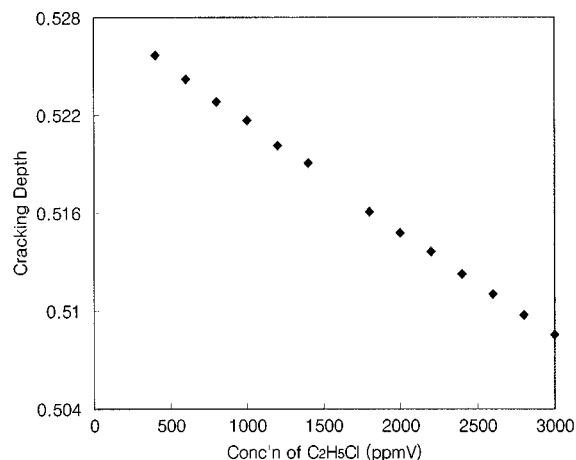


Fig. 8. The relationship between cracking depth and the concentration of chloroethylene.

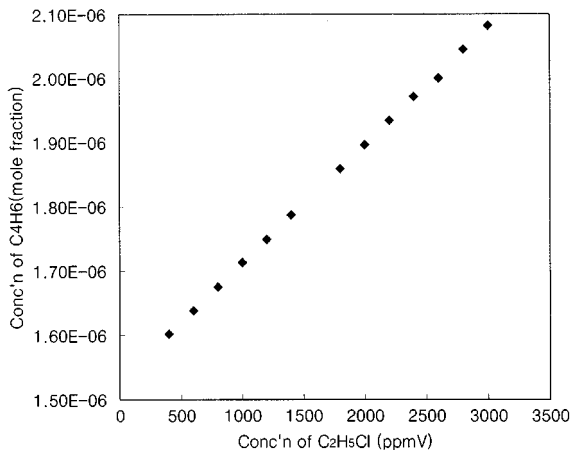


Fig. 9. The relationship between the concentration of butadiene and chloroethylene.

있다.

Ethane(C_2H_6)를 첨가시킨 공정을 모사한 결과 chloroethylene이 첨가될 경우보다 더 강력한 반응 억제 작용이 나타났다. Ethane은 C_2 계열 화합물 중 Cl radical에 의한 H abstraction 반응이 가장 쉽게 일어난다. 그러나 ethane은 EDC와 경쟁 반응을 일으키지만, chloroethylene과는 달리 VC 생성 과정에 관여하지 않으므로 butadiene의 생성이나 CH_2Cl radical의 생성과는 큰 관계가 없는 것으로 확인되었다.

4-2-3. 반응 촉진과 반응 저해 메커니즘

반응 촉진이나 반응 저해는 모두 H abstraction 반응을 일으키는 Cl radical의 존재 농도에 민감한 영향을 받았으며, Cl radical의 존재농도를 전체적으로 감소시키며, EDC와 경쟁 반응에 있는 물질들은 반응 저해제로 작용할 수 있다. 반대로 Cl radical의 존재농도를 증가시키는 방향으로 평형을 이루는 물질은 반응 촉진제로 사용할 수 있다.

이와 같이 반응 촉진제를 사용하여 반응을 제어하는 경우, 첨가물에 따른 부산물의 생성을 고려해 주어야 한다. 반응 촉진제로는 CCl_4 이외에 Cl radical을 제공하는 물질들이 고려 대상이 될 수 있으며, CCl_4 는 그 자체로는 크게 부산물을 생성시키지 않는 촉진제로 사용될 수 있다. 그러나, Cl radical의 농도가 높게 유지되면 생성되는 여러 가지 부산물들이 증가하는 효과가 발생하였으므로 첨가물로 전체 반응의 수율을 높이는 것은 부산물 때문에 일정 수준 이상의 효과를 보기는 어려울 것으로 고려된다.

4-3. Butadiene 및 Chloroprene의 생성

Butadiene의 생성은 조금 복잡한 절차를 거친다. Butadiene의 생성량은 C_2H_3 과 깊은 관계가 있다. C_2H_3 의 생성은 VC로부터 시작되며 온도 조건에 따라 약간씩 다른 반응 양상을 띤다. 760 K 미만의 온도에서는 $CH_2ClCHCl$ 과 VC가 반응하여 C_2H_3 이 발생되며 800 K 이상의 온도에서는 vinyl chloride로부터 직접 Cl radical이 유리되어 C_2H_3 이 생성된다. Cl radical의 abstraction은 H abstraction에 비해 반응의 흡열도가 훨씬 크다. 따라서, 고온 조건이 유지될수록 butadiene의 생성량은 많아지게 된다.

Chloroprene은 butadiene과 유사한 구조식을 가지고 있지만, 생성 메커니즘은 다른 양상을 띤다. Chloroprene는 C_2H_3Cl 과, C_2H_2Cl 이 만나 이루어지며, C_2H_2Cl 이 생성되는 반응은 H abstraction 반응이므로, vinyl chloride의 생성 반응보다 쉽게 이루어진다. 따라서, 클로로프렌의 생성량은 vinyl chloride의 농도, 즉 cracking depth와 직접 관련이 있다. 따라서, cracking depth를 높이면 chloroprene의 생성량은 증가하게 된다. Fig. 10에 chloroprene과 vinyl chloride의 농도

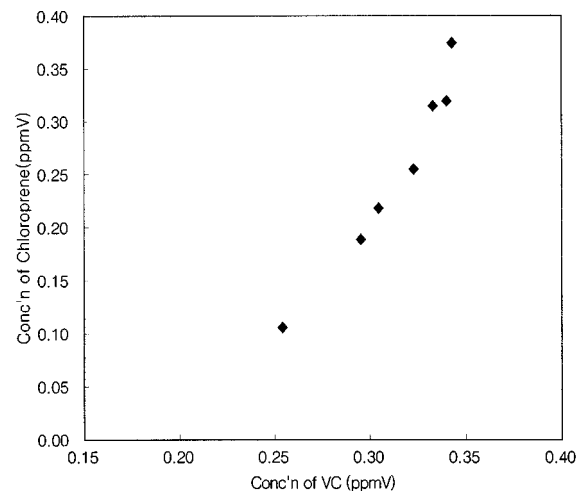


Fig. 10. The relationship between the production of chloroprene and VC.

관계식이 나타나 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 EDC 열분해 공정을 대상으로 화학 반응 속도론을 사용하여 EDC 열분해 공정의 전체 반응 메커니즘을 이론적 배경을 제시하여 구축하였다. 또한, 새로운 반응 메커니즘을 바탕으로 EDC 열분해 공정의 분해를 증진 방법과 여러 가지 첨가 물질들의 상호 작용 및 공정 영향을 분석하였으며, 공정으로 인해 발생하는 부산물들의 생성 원인과 그 저감 방안에 대하여 알아보았다.

EDC 열분해 공정은 아주 복잡한 반응으로 이루어지고 있지만, 실제로는 열분해로 인한 radical 생성, radical에 의한 H abstraction 반응과 polymerization 반응을 가지고 모든 반응식이 해석될 수 있으며, 해석된 반응식을 바탕으로 온도 제어에 따른 부산물과 분해율의 영향, 그리고 첨가물에 따른 전체 반응 수율의 영향을 알아볼 수 있었다.

사용기호

| | |
|-------------|---|
| A | : Arrhenius constant [Consistent Unit] |
| b | : temperature exponent(Modified Arrhenius Equation) [-] |
| \bar{C}_p | : mixture-average specific heat [cal/mol/K] |
| G | : Gibbs free energy [cal/mol] |
| H | : enthalpy [cal/mol] |
| K | : equilibrium constant [-] |
| k | : reaction rate constant [Consistent Unit] |
| T | : temperature [K] |
| S | : entropy [cal/mol/K] |

그리스 문자

| | |
|--------|--|
| ρ | : density of reactant [mol/cm ³] |
| v | : reaction rate [mol/s] |

참고문헌

1. Moon, S. H.: "Petrochemical Engineering," Seoul National University(1997).

2. Kurtz, B. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 332(1972).
3. Benson, S. W.: *International Journal of Chemical Kinetics*, **21**, 233 (1989).
4. Benson, S. W.: "Thermochemical Kinetics," 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, N. Y.(1976).
5. Tran, T. and Senkan S. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 32(1994).
6. Ranzi, E. and Dente, M. and Rovaglio, M.: *Chem. Eng. Commun.*, **117**, 17(1992).
7. Ranzi, E., Grottoli, M. G., Bussani, G., Stan, C. C. and Zahng, G.: *La Chimica & L'Industria*, **75**, 261(1993).
8. Fessenden, R. J.: "Organic Chemistry," 5th ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA(1993).
9. McMurry, J.: "Organic Chemistry," 3rd ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA(1992).
10. Weissman, M. and Benson, S. W.: *International Journal of Chemical Kinetics*, **16**, 307(1984).
11. Weissman, M. and Benson, S. W.: *Prog. Energy Combusti. Sci.*, **15**, 273(1989).
12. Larson, R. S.: "Plug: A Fortran Program for the Analysis of Plug Flow Reactors with Gas-Phase and Surface Chemistry," Sandia National Laboratories, Livermore, CA(1987).
13. Larson, R. S.: "Plug: A Fortran Program for the Analysis of Plug Flow Reactors with Gas-Phase and Surface Chemistry," Sandia National Laboratories, Livermore, CA(1996).
14. Kee, R. J., Rupley F. M., Meeks, E. and Miller, J. A.: "Chemkin-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical and Plasma Kinetics," Sandia National Laboratories, Livermore, CA(1996).
15. Coltrin, M. E.: "Surface Chemkin III: A Fortran Package for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Solid Surface-Gas Phase Interfaces," Sandia National Laboratories, Livermore, CA(1996).
16. Chase, Jr. M. W., Davies, C. A., Downey, Jr. J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A. and Syverud, A. N.: "JANAF Thermochemical Tables Part I," 3rd ed., American Chemical Society, New York, N. Y.(1986).
17. Steinfeld, J. I.: "Chemical Kinetics and Dynamics," 2nd ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey(1998).
18. Senkan, S. M.: Private Communications(1998).
19. Karra, B. S. and Senkan, S. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1163(1988).