

1,2-Dichloroethane의 열분해 반응속도 및 메카니즘 연구

송보현 · 최병석 · 김상용* · 이종협†

서울대학교 응용화학부

*한국생산기술연구원

(2001년 1월 9일 접수, 2001년 6월 11일 채택)

Kinetics and Mechanisms of Pyrolysis of the 1,2-Dichloroethane

Bo-Hyun Song, Byung-Seok Choi, Sang Yong Kim and Jongheop Yi†

School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Seoul 151-742, Korea

(Received 9 January 2001; accepted 11 June 2001)

요 약

1,2-Dichloroethane의 열분해 반응속도식을 구하고 생성물질의 반응경로를 규명하기 위하여 관형반응기를 사용하여 반응온도를 300-600 °C로 변화시키면서 열분해 반응연구를 수행하였다. 400 °C이상에서 열분해 반응이 현저하게 나타나기 시작했으며, 600 °C에서는 열분해전환율이 99.9%에 이르는 것으로 나타났다. 주생성물은 VCM(Vinyl Chloride Monomer)이며, *cis*-dichloroethene, *trans*-dichloroethene, 1,1-dichloroethene 및 chloroprene이 부생성물로서 검출되었다. 실험결과로부터 얻어진 반응물과 생성물의 분포 및 Cl 라디칼에 의한 H abstraction 이론에 근거하여 반응 네트워크를 구성하였다. 또한, 기본 반응 모델링을 통하여 kinetics를 도출하였으며, 이를 실험결과와 비교한 결과 정량적으로 일치하였다.

Abstract – Pyrolysis reaction kinetics and mechanisms of chlorinated hydrocarbons were investigated. 1,2-Dichloroethane was selected as a model compound. The experiment was performed at the temperature ranges of 300-600 °C in a tubular reactor. Pyrolysis of 1,2-dichloroethane occurred at the temperature greater than 400 °C and 1,2-dichloroethane was totally decomposed at 600 °C. VCM was detected as a major product, while *cis*-dichloroethene, *trans*-dichloroethene, 1,1-dichloroethene and chloroprene were formed as byproducts. A kinetic network was formulated based on the elementary kinetics theory of H abstraction by Cl radical. In addition, pyrolysis kinetics of the 1,2-dichloroethane were proposed and the calculated results were compared with the experimental results.

Key words: 1,2-Dichloroethane(EDC), Pyrolysis, Chlorinated Hydrocarbon, Kinetics Network

1. 서 론

1950년대부터 vinyl chloride(VCM)가 상업적으로 생산되기 시작하였으며, 현재 90%이상의 VCM이 1,2-dichloroethane(ethylene dichloride, EDC)의 열분해로부터 생산되고 있다. 이 공정은 ethylene 생산공정과 더불어 가장 많은 양의 유기물을 생산하는 공정 중의 하나이며 독성이 강한 염화탄화수소를 다루는 대표적인 공정이다[1]. EDC열분해 공정은 500 °C정도의 온도에서 조업되는 대규모의 열분해 가열로와 그 내부에 위치해 있는 코일형 반응기로 구성되어 있으며, 99%이상의 순도를 지닌 EDC가 20-30초 정도의 체류시간을 거쳐 열분해되어 VCM을 생성하게 된다. 가열로는 설계된 조업 온도를 얻기 위하여 버너에 의하여 가열되며, 내화벽돌로 단열이 되도록 하고 있다. Fig. 1에 EDC 열분해 공정에 대한 개략적인 흐름도를 나타내었다. 이 공정의 총괄적인 반응을 나타내면 (1)과 같다.



이 공정은 50-60%의 전환율을 가지며, VCM에 대한 선택도가 99% 이상이다[1]. 이와 같이 VCM에 대한 우수한 선택도를 지니고 있음에도 불구하고, 실제로 EDC로부터 VCM이 생성되는 반응은 자유 라디칼 반응을 포함하는 매우 복잡한 열분해 반응경로를 거치게 되므로 무게비로 1%미만의 EDC가 부반응에 참가하여 매우 다양한 종류의 부생성물을 형성하게 된다. 이렇게 생성된 미량의 부생성물이 공정의 심각한 비효율성을 야기하게 된다. 부생성물에는 코크 생성의 전구물질로 작용할 수 있는 물질을 포함하게 되는데, 이러한 코크와 부생성물의 생성이 원래의 공정은 물론, 후 공정에 있어서 상당한 비효율성을 야기하게 된다[1].

코크의 생성에 따른 공정의 비효율성은 다음의 세 가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째, 코크가 반응기 내부에 축적됨으로써 가열로로부터 반응기로 열을 전달하는 데 있어서 열전달 저항을 증가시키게 되므로 일정한 조업조건을 얻기 위하여 가열로의 온도를 계속 상승시켜야만 반응기내의 온도를 적절하게 유지할 수 있게 된다. 둘째, 축적된 코크층이

†E-mail: jyi@snu.ac.kr

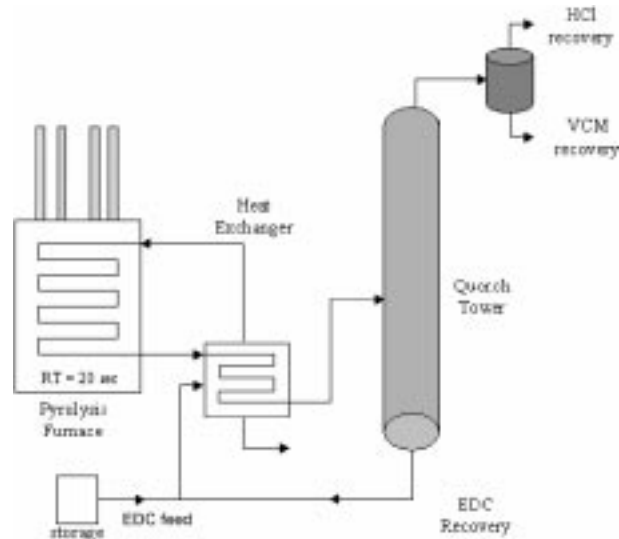


Fig. 1. EDC pyrolysis process diagram.

반응기의 단면적을 감소시킴으로써 압력강하를 증가시키는 효과를 가져온다. 이러한 압력강하가 어느 수준에 도달하게 되면 공정을 shut-down하여 코크를 제거하는 과정을 거쳐야 한다. 마지막으로, 코크 입자가 공정을 통하여 기상내에서 비말동반되어, 후 공정 장치로 유입됨으로써 문제를 야기시킨다[2].

EDC 열분해와 관련하여 기존에 수행된 연구에서는 주로 열분해 반응에 따른 반응생성물의 수율과 전환율, 그리고 코크생성에 있어서의 부생성물의 영향 및 코크의 양을 감소시키는 방향으로 연구가 진행되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 반응생성물들이 생성되는 메커니즘과 반응속도론적인 요소를 이해하여 열분해 특성을 보다 세부적으로 파악하고자 하였다. 이를 위하여 Cl 라디칼에 의한 H abstraction 이론과 열분해에 관한 기본반응을 근간으로 하는 열분해 반응경로를 모델링하였고, 분해생성물 분포에 영향을 미치는 열분해 온도와 공간시간에 따른 EDC의 열분해 반응 실험 연구를 관형반응기를 이용하여 수행하였다. 반응속도식 모델링과 실험결과로부터 열분해 반응 변수에 따른 생성물의 조성 및 정량분석도 함께 수행하였다.

2. 실험

2-1. 시약

EDC(純正化學, 순도 98%)를 열분해 대상시료로 선정, 사용하였다. EDC는 무색의 액체로 비중이 83 °C이며 25 °C에서 증기압이 387 mmHg인 휘발성이 큰 염화탄화수소화합물이다.

2-2. 실험변수

2-2-1. 반응온도

열분해 반응은 단일 반응이 아니라 수십 또는 수백 가지의 반응이 동시에 일어나는 라디칼 반응이므로, 특정 온도에서 개시반응이 일어날 수 있으며 또한 우세한 반응이 달라질 수 있고, 이에 따라 생성물의 분포도 달라질 수 있다. 본 실험에서는 실제 공정에서 주로 사용되는 온도범위인 300-600 °C사이에서 반응온도를 변화시키며 열분해를 수행하였다.

2-2-2. 공간시간(Space Time)

본 연구는 기상에서의 염화탄화수소의 열분해를 목적으로 하므로 공간시간이 중요한 영향을 미치게 된다. 열분해 과정에서 생성된 물질들은 서로 충돌에 의하여 재분해되거나 Diels-Alder 반응으로 대표되는

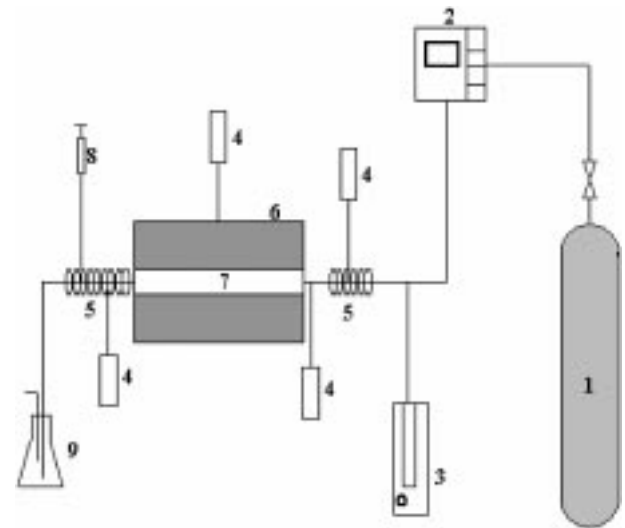


Fig. 2. Schematic diagram of pyrolysis apparatus.

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. Nitrogen gas | 6. Electric furnace |
| 2. Mass flow controller | 7. Reactor |
| 3. Microfeeder | 8. Syringe |
| 4. Thermocouple | 9. Vent trap |
| 5. Heating zone | |

재중합 반응 등이 일어날 수 있다[3]. 본 실험에서는 체류시간을 변화시키기 위하여 운반가스의 유량을 변화시켰다. 운반가스는 질소를 사용하였으며, 유량을 6-30 ml/min으로 변화시켰을 때 반응물의 농도는 1.8-7.1 mol/mL이며 공간시간은 3-55초였다.

2-3. 실험장치 및 실험방법

EDC의 열분해 반응을 수행하기 위하여 Fig. 2와 같은 실험장치를 구성하였다. 실험장치는 내경 4 mm, 외경 6 mm, 길이 437 mm의 석영관 반응기와 온도 조절기, 반응물의 유입을 위한 microfeeder, 반응물을 예열하기 위한 예열부, 운반가스의 유량을 조절하기 위한 mass flow controller, 반응생성물의 채취를 위한 syringe로 구성되어 있다. 열분해 실험은 다음의 과정으로 수행하였다. 먼저 운반가스인 질소를 반응기에 넣어 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시킨 후, 반응기의 온도를 상승시켰다. 반응기 내의 온도는 온도조절기로 조절하였으며, K-type 열전쌍을 사용하여 실제온도를 측정하였다. 반응물은 예열부에서 120 °C로 예열되어 반응기에는 기상으로 들어가게 되고, 반응생성물은 syringe로 채취하여 GC/MS(HP5973, HP)와 GC-FID(DS-6200, Donam Instrument) 등으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. EDC의 열분해 생성물의 분포

EDC를 상압하의 온도범위 300-600 °C에서 열분해 실험을 수행한 결과 주생성물로서 VCM과 부생성물로 chloroprene, trans-dichloroethene, cis-dichloroethene과 1,1-dichloroethene이 검출되었다. Chloroprene을 제외한 다른 열분해 생성물들은 C가 2개인 화합물들이나 chloroprene은 C가 4개인 화합물이므로, EDC를 열분해 할 경우 분자 충돌 등의 복잡한 반응 경로를 통하여 사슬구조가 성장하는 양상을 보인다고 할 수 있다. 실제 EDC를 열분해하여 VCM을 얻는 상업화된 공정에서 생성된 chloroprene은 고분자화하여 내부를 오염시키는 물질로 알려져 있고 공정에서 상당히 비효율적인 물질이므로 특히 관심이 되고 있는 물질이다. Zychlinsky는 EDC 열분해 반응시 chloroprene이 코크를 이루

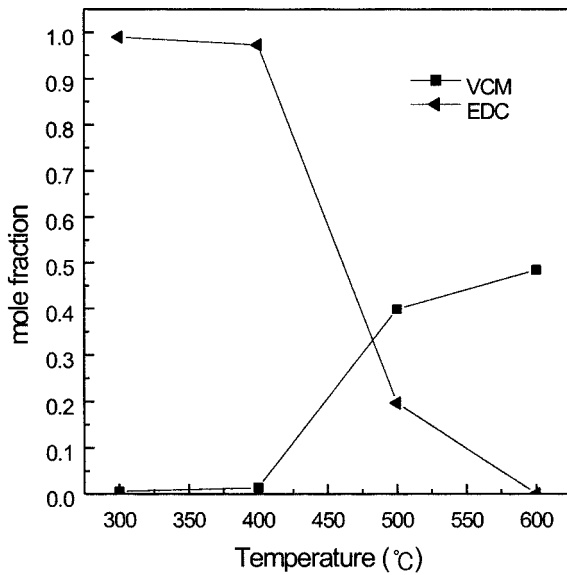


Fig. 3. The effect of pyrolysis temperature on the main product(VCM) distribution from the pyrolysis of EDC(Space time: 11 sec).

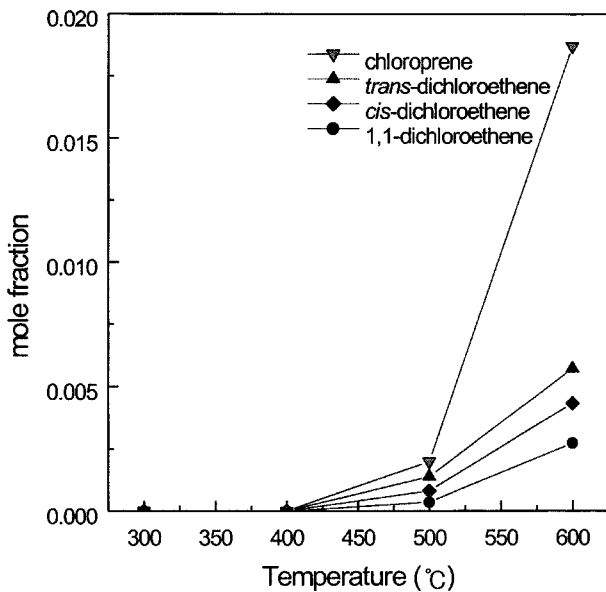


Fig. 4. The effect of pyrolysis temperature on the byproducts distribution from the pyrolysis of EDC(Space time: 11 sec).

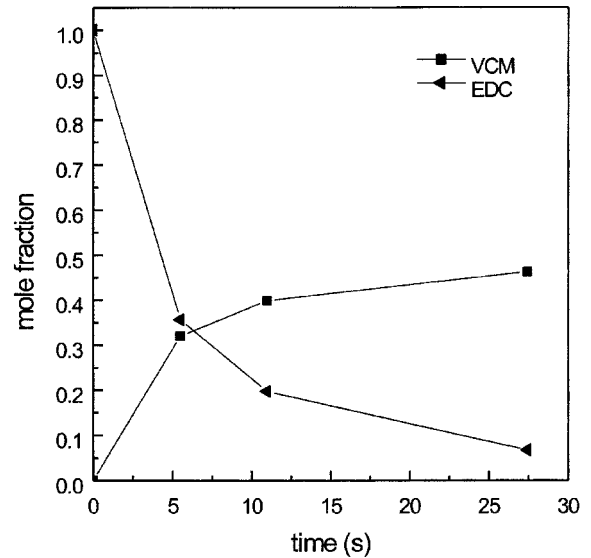


Fig. 5. The effect of space time on the main product(VCM) distribution from the pyrolysis of EDC at the temperature of 500 °C.

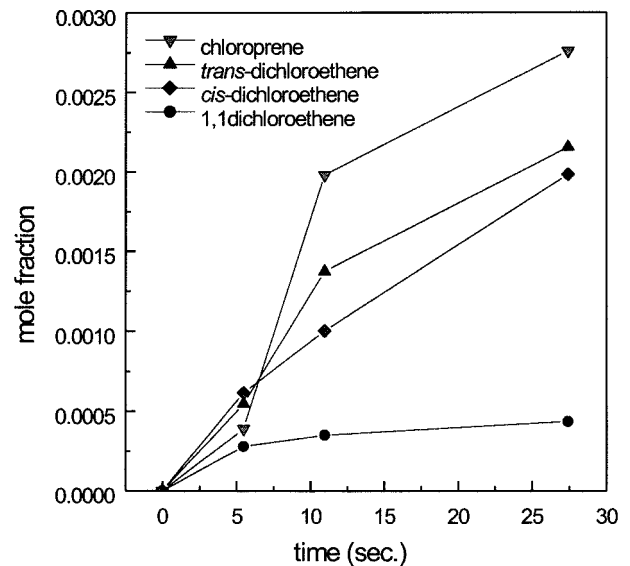


Fig. 6. The effect of space time on the byproducts distribution from the pyrolysis of EDC at the temperature of 500 °C.

고 있는 탄소의 50-60%를 차지하고 있다고 언급한 바 있다[1]. Fig. 3에는 반응생성물 중 주생성물인 VCM의 반응온도 변화에 따른 분포를 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 400 °C이상에서 열분해 반응이 시작되었으며, 500 °C 근처에서는 80%이상의 분해율을 보였고, 600 °C 근처에서는 반응물이 완전히 분해되는 결과를 나타내었다. Fig. 4에는 주요 부생성물인 chloroprene, trans-dichloroethene, cis-dichloroethene과 1,1-dichloroethene의 온도에 따른 분포를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 chloroprene, trans-dichloroethene, cis-dichloroethene, 1,1-dichloroethene 순으로 많은 양을 나타내었으며 열분해가 개시되는 400 °C이상에서 부생성물도 생성되기 시작하였다. 또한, 반응온도가 상승함에 따라 주요 부생성물의 생성속도가 커짐을 보여주고 있으며 특히, 500 °C이상이 되면서 chloroprene이 급격히 증가하는 특징을 나타내었다. 즉, Fig. 3과 4로부터 EDC의 열분해는 반응온도 500 °C정도에서 주생성물인 VCM

에 대한 선택도가 98.9%로 가장 높은 선택도를 보이며, 온도가 상승함에 따라 부생성물의 생성이 현저하게 증가하면서 600 °C에서는 VCM의 선택도가 93.9%로 크게 감소함을 알 수 있다. Fig. 5와 6에는 반응이 급격히 진행되는 온도인 500 °C에서 반응시간에 따른 주생성물과 부생성물의 분포를 도시하였다. 반응온도 500 °C에서는 EDC로부터 VCM으로 생성되는 반응의 95%정도가 11초 정도에 완료됨을 보여준다. 또한, VCM과 부생성물을 비교해 볼 때, Fig. 3과 4에서의 결과와 마찬가지로 VCM에 대한 선택도가 높은 반응임을 알 수 있다. Fig. 5에서 반응시간이 5초를 넘어서면서 VCM의 생성속도가 감소하기 시작하고 있으며, Fig. 6에서 코크의 전구물질로 알려져 있는 chloroprene의 생성속도도 크게 증가하므로, VCM의 생성속도가 감소하는 원인으로 공간시간의 증가에 따라 VCM의 chloroprene으로의 전환이 중요한 역할을 하고 있다고 생각할 수 있다. 그러므로 온도와 공간시간을 적절하게 조절함으로써 부생성물과 코크의 양을 최소화하면서 동시에 VCM

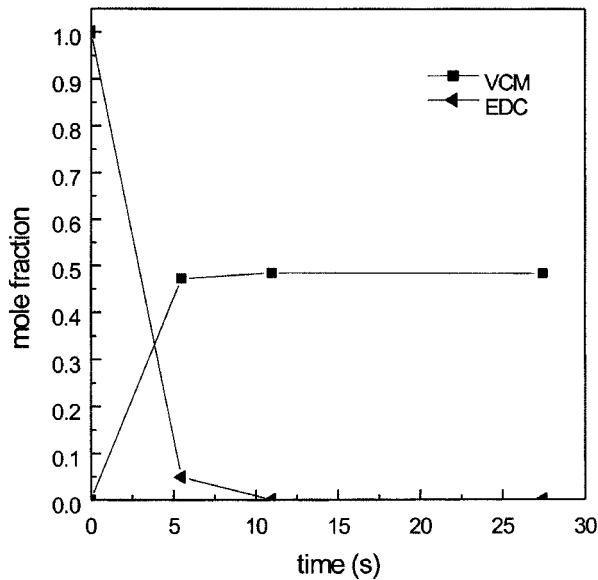


Fig. 7. The effect of space time on the main product(VCM) distribution from the pyrolysis of EDC at the temperature of 600 °C.

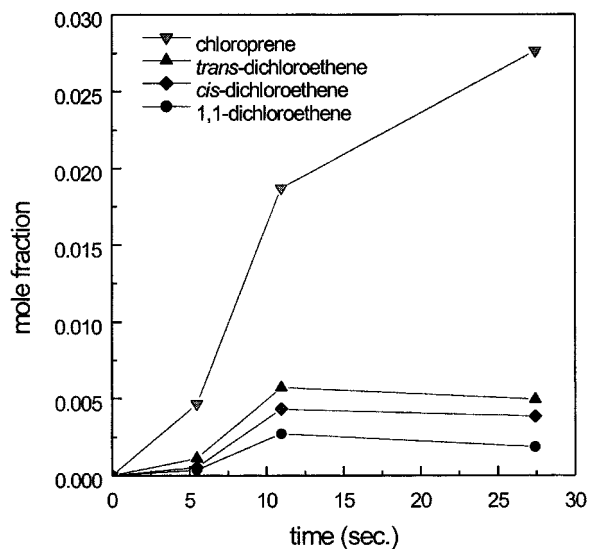


Fig. 8. The effect of space time on the byproducts distribution from the pyrolysis of EDC at the temperature of 600 °C.

으로의 최대 전환율을 얻는 공정 조건을 찾을 수 있을 것으로 고려된다. EDC의 분해가 완전히 일어나는 반응온도 600 °C에서의 반응시간에 따른 주생성물과 부생성물의 분포를 각각 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 반응온도 500 °C와는 상당히 다른 결과를 보여주고 있으며, EDC는 반응시간 10초 정도에서 완전히 분해되었고 VCM의 생성 역시 완료되었음을 알 수 있다. 반응시간 10초 이상에서는 미약하지만 오히려 VCM의 생성이 감소되는 결과를 나타내었는데, 이는 반응온도 500 °C에서의 결과와 동일하게 Fig. 8의 chloroprene의 급격한 증가와 일치하고 있다. 즉, EDC가 완전히 반응된 이후에는 VCM이 반응기내에서 반응물로 작용하게 되어 고온에서 chloroprene으로 전환되는 반응이 활발하게 진행되는 것으로 고려된다.

3-2. EDC의 열분해 반응 네트워크 구축

열분해 반응은 일반적으로 라디칼 반응으로 알려져 있다. 즉, 개시단

Table 1. Kinetic parameters of initiation reactions for Cl radical and H radical

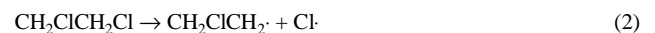
Reactions	A	E_a (cal/mol)	Ref.
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCH}_2\cdot + \text{Cl}\cdot$	1.00×10^{28}	-4.6	86509 [1]
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCCl}\cdot + \text{H}\cdot$	3.16×10^{15}	0.0	97400 [17]

$$k = AT^\beta e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

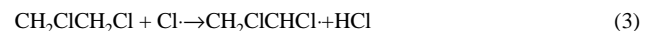
계, 전파단계, 종결단계의 세 단계로 이루어지게 된다. 염화탄화수소를 열분해할 경우 가능한 개시반응은 반응물로부터 Cl이 해리되어 라디칼을 형성하거나 H가 해리되어 라디칼을 생성하는 경우이다. Table 1에 이 두 가지 경우의 라디칼이 생성되는 반응의 반응속도인자를 나타내었다. 즉, 활성화 에너지의 크기를 기준으로 고려하면, Cl이 해리되는 반응이 H가 해리되는 반응에 비하여 우세하다. 산소가 존재하는 조건에서는 H 라디칼의 발생이 OH 라디칼에 의하여 유도되어 비교적 쉽게 이루어질 수 있으나, 본 연구에서 대상으로 한 열분해 반응은 산소가 투입되지 않는 무산소 조건의 반응이다. 따라서 EDC의 열분해 반응은 라디칼이 매개되는 반응이나 일반적인 열분해 반응과 같이 H 라디칼 등의 반응 영향을 고려할 필요 없이 Cl 라디칼과 Cl 라디칼로부터 파생되는 주요 라디칼만을 연구 대상으로 하여 전체 반응을 해석하는 것이 가능하다[9].

전파반응은 H abstraction으로 이루어지는 반응과 고분자 중합반응 또는 Diels-Alder 반응에 의한 분자 성장의 3가지로 해석할 수 있다[10]. 본 연구에서는 주요생성물로서 VCM과 부생성물로서 dichloroethene 이성질체와 chloroprene이 검출되었으므로 이들 물질을 기본으로 하여 Cl라디칼 및 그 유도체에 의한 H abstraction에 의한 반응생성경로를 포괄하는 반응 kinetic네트워크를 구성하였다.

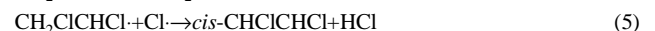
EDC의 분해반응에서 가장 주요한 반응은 VCM을 생성하면서 HCl이 형성되는 반응이다. 이 반응은 EDC로부터 Cl이 해리되는 반응으로부터 개시된다. EDC의 경우 Cl이 ethane의 두 탄소에 모두 결합되어 있는 대칭구조이므로 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\cdot$ 를 형성하게 된다.



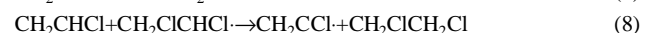
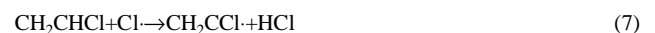
위와 같은 반응을 거치면서 생성된 Cl 라디칼은 본래의 EDC와 반응하여 H abstraction을 유도함으로써 $\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot$ 를 생성한다.



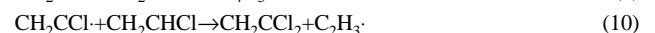
그리고 $\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot$ 는 (4), (5), (6)의 반응경로를 거치면서 각각 VCM, cis-dichloroethene과 trans-dichloroethene을 생성하게 된다.



VCM은 Cl·과의 반응이나 또는 $\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot$ 과의 반응을 통하여 $\text{CH}_2\text{CCl}\cdot$ 를 생성하게 된다.

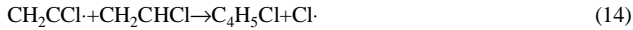


이렇게 생성된 $\text{CH}_2\text{CCl}\cdot$ 는 또 다시 VCM과 반응하여 chloroprene을 생성하거나 $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ 와 1,1-dichloroethene을 생성하는 데 기여하게 된다.



그리고 반응 (10)을 통하여 생성된 $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ 는 $\text{CH}_2\text{CCl}\cdot$ 과 반응하거나 $\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot$ 과의 반응을 통하여 chloroprene을 생성하게 된다. 또한

CH_2CCl_2 는 VCM과의 반응을 통하여 chloroprene을 생성할 수 있다.



이와 같이 반복되는 개시반응과 전파반응을 거친 후, 종결반응을 통하여 반응이 종결되며 다음의 3가지로 분류될 수 있다.



$\text{Cl} \cdot$ 에 비하여 $\text{R} \cdot$ 의 농도가 훨씬 크기 때문에 (15)의 종결반응보다는 (16), (17)의 종결반응이 큰 비중을 차지하게 된다[9].

위에 서술된 반응메커니즘을 요약하여 도시하면 Fig. 9와 같다. 따라서 Fig. 9에 제시된 반응경로를 바탕으로 하여 7가지의 분자화합물과 6가지의 라디칼의 총 13개의 물질이 관여하는 13개의 기본반응속도식을 구성하였으며, 반응식과 반응속도 인자를 Table 2에 나타내었다.

3.3. 기본 반응 모델링

반응네트워크를 기초로 하여 생성물들의 생성속도를 예측하였다. 실험에서 사용된 반응기와 동일한 길이와 직경을 사용하였으며, 반응기 안의 유체는 평류로 가정하였다. 본 계산에 사용된 지배 방정식은 다음과 같다.

물질 수지식:

$$\rho u \frac{dA}{dx} + \rho A \frac{du}{dx} + u A \frac{d\rho}{dx} = \sum_{gas} \dot{g}_k W_k \quad (18)$$

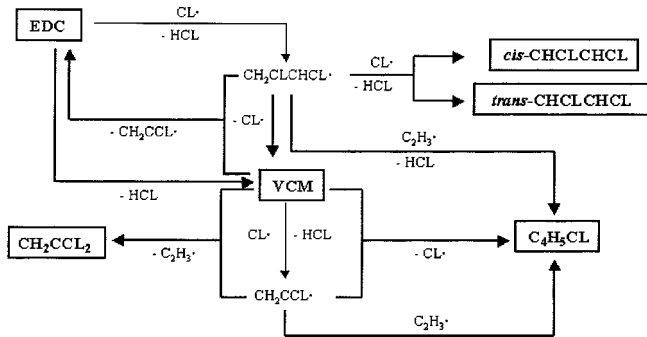


Fig. 9. Proposed reaction network for pyrolysis of EDC.

Table 2. Elementary reaction kinetics

i	Reactions	A	$-\beta$	$E_a(\text{cal/mol})$
1	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\text{ClCH}_2\cdot + \text{Cl}\cdot$	1.01×10^{28}	-4.6	86509
2	$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot + \text{CH}_2\text{Cl}\cdot = \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	3.00×10^{38}	.8	9431
3	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot = \text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{HCl}$	1.00×10^{13}	0	3100
4	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot = \text{CH}_2\text{CHCl}\cdot + \text{Cl}\cdot$	1.58×10^{13}	0	20600
5	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{Cl}\cdot = \text{cis-CHClCHCl}\cdot + \text{HCl}$	1.00×10^{08}	2	0
6	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{Cl}\cdot = \text{trans-CHClCHCl}\cdot + \text{HCl}$	1.00×10^{08}	2	0
7	$\text{CH}_2\text{CHCl}\cdot + \text{Cl}\cdot = \text{CH}_2\text{CCl}_2$	1.20×10^{14}	0	13300
8	$\text{CH}_2\text{CHCl}\cdot + \text{CH}_2\text{CCl}_2 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{CCl}_2$	1.00×10^{06}	2	13783
9	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot + \text{CH}_2\text{CHCl}\cdot = \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{CCl}_2$	1.00×10^{06}	2	19858
10	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{ClCHCl}\cdot = \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	1.98×10^{13}	0	7127
11	$\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$	1.29×10^{12}	-0.4	1565
12	$\text{CH}_2\text{CHCl}\cdot + \text{CH}_2\text{CCl}_2 = \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$	7.94×10^{13}	0	12844
13	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\text{CHCl}\cdot + \text{HCl}$	1.43×10^{12}	-0.7	58920

$$k_i = A_i T^{\beta_i} e^{-\frac{E_{ai}}{RT}}$$

에너지 수지식:

$$\rho u A \left(\sum_{gas} h_k \frac{dY_k}{dx} + \bar{C}_p \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} \right) + \left(\sum_{gas} h_k Y_k + \frac{1}{2} u^2 \right) \sum_{gas} \dot{g}_k W_k = Q_i + \sum_{gas} \dot{g}_k W_k h_k \quad (19)$$

운동량 수지식:

$$A \frac{dP}{dx} + \rho u A \frac{du}{dx} + \frac{dF}{dx} + u \sum_{gas} \dot{g}_k W_k = 0 \quad (20)$$

그리고 계산에 필요한 열용량은 NASA-Chemkin database를 사용하였으며, 이 database는 다음의 형태로 구성되어 있다.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (21)$$

열용량 데이터로부터 다음과 같이 엔탈피 및 엔트로피를 구할 수 있다.

$$\frac{\Delta H}{RT} = \int C_p dT, \quad \frac{\Delta S}{RT} = \int \frac{C_p}{T} dT \quad (22)$$

그리고 반응 속도식은 아레니우스 식을 이용하였으며, 정반응과 역반응이 동시에 고려되는 가역 반응을 기준으로 역반응 상수를 계산하기 위하여 다음과 같은 평형상수와 Gibbs 에너지의 관계를 이용하였다.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (23)$$

총 13개 물질과 온도, 압력에 관한 연립상미분방정식을 풀기 위하여 Chemkin ver. 3.5[18]를 이용하였다.

계산결과, 반응생성물의 농도를 시간의 변화에 따라 도시한 그래프가 Fig. 10과 11에 제시되어 있다. Fig. 10은 주생성물에 대한 결과이고 Fig. 11은 chloroprene에 대한 결과이며, 그림에서 보는 바와 같이 계산 결과는 실험결과와 비교적 잘 일치하였다.

Fig. 10에서 주목할 만한 것은 반응초기에 VCM이 급격히 생성된 후, 시간이 증가함에 따라 점차로 VCM의 생성이 감소한다는 것이다. 즉, 앞서 언급한 바와 같이 600 °C의 고온에서는 반응초기에 EDC가 급속히 분해되기 시작하여 완전히 분해가 일어나면 VCM이 반응물로 작용한다고 볼 수 있다. 그러나 VCM에는 하나의 Cl 원자가 결합되어 있으나 이중결합 화합물이므로 비교적 안정하기 때문에 EDC에 비해서는 큰 반응성을 나타내지는 않는다.

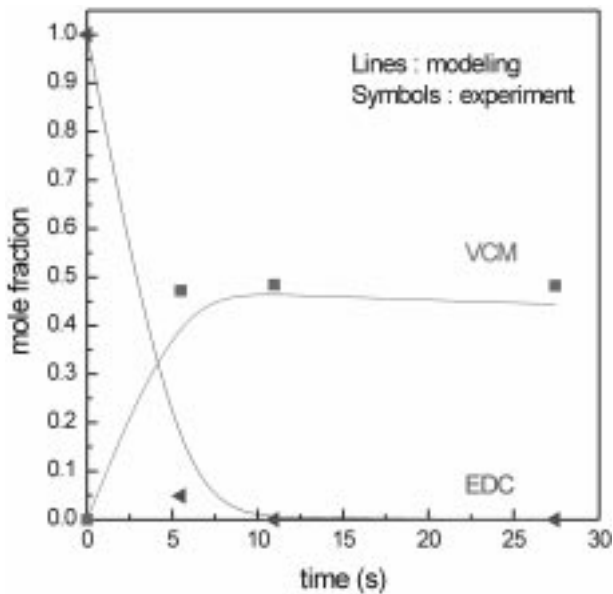


Fig. 10. Comparison between model calculations and experimental results of VCM and EDC.

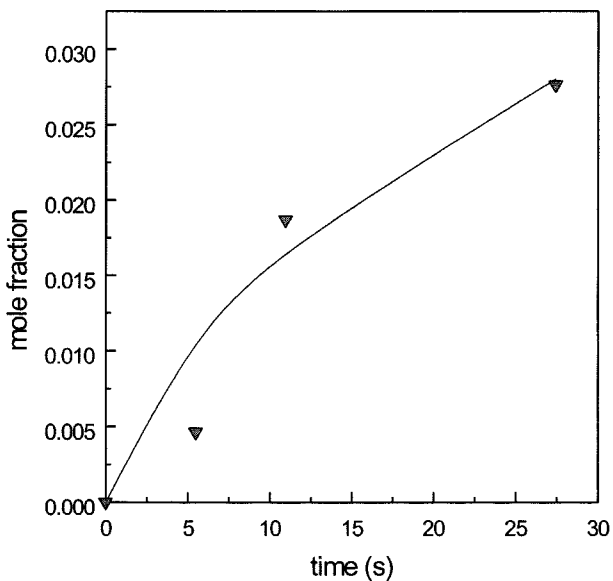


Fig. 11. Comparison between model calculations and experimental results of chloroprene.

그리고 EDC열분해에서 중요한 부생성물인 chloroprene의 생성은 VCM과 라디칼간의 반응을 통하여 생성되는 $\text{CH}_2\text{CCl}\cdot$ 과 $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ 가 중요한 역할을 하는 것으로 고려된다. 즉, Table 2에 제시된 반응 (7)을 통하여 VCM으로부터 $\text{CH}_2\text{CCl}\cdot$ 가 생성되며, 이 라디칼은 반응 (8)에서 VCM과 반응함으로써 $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ 를 생성하게 된다. 이렇게 하여 생성된 두 가지 라디칼들은 반응 (10), (11), (12)를 통하여 chloroprene을 생성하게 된다. 이는 고온에서 VCM의 생성이 반응시간이 증가함에 따라 다소 감소하는 Fig. 10의 결과와 일치한다고 고려된다. 또한 VCM의 몰분율과 chloroprene의 몰분율의 관계를 나타낸 Fig. 12와도 일치한다고 할 수 있다. 즉, VCM의 생성이 증가함에 따라 chloroprene도 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다.

오차의 원인으로서 분석오차와 EDC가 열분해될 때 반응기 표면에 생성되는 코크에 의한 정량적 오차가 원인인 것으로 고려된다. 이

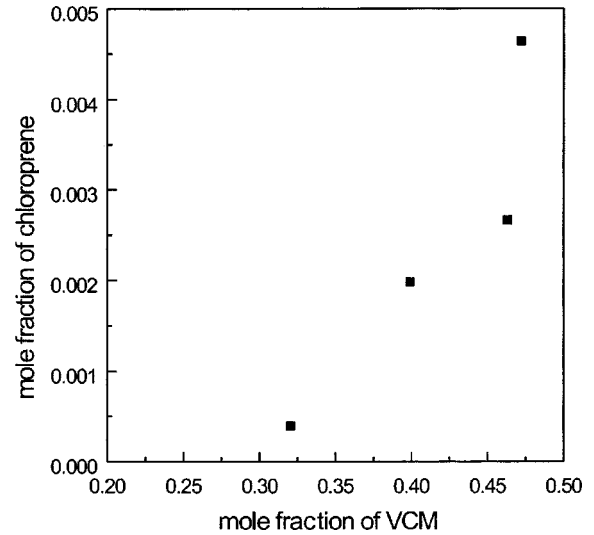


Fig. 12. Relationship between the production of chloroprene and VCM.

러한 오차의 원인을 보다 정성 및 정량적으로 이해하기 위하여 TGA를 이용한 코크생성 메커니즘과 kinetics에 대한 자세한 연구가 추가로 진행되어야 할 것으로 고려된다.

4. 결 론

EDC의 실험실 규모에서의 열분해 특성을 알아보기 위하여 실험장치를 구성한 후, 온도범위 300-600 °C에서 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 반응생성물의 분포를 GC/MS와 GC-FID를 이용하여 정성적, 정량적으로 분석하였고 이를 바탕으로 열분해 반응네트워크와 속도론식을 유도하였다.

EDC는 반응온도 400 °C이상에서 열분해가 개시됨을 보였으며, 500 °C 근처에서는 80%이상의 분해율을 보였고, 600 °C근처에서는 반응물이 완전히 분해되는 결과를 나타내었다. 분해생성물은 주생성물로서 VCM과 부생성물로 chloroprene, *trans*-dichloroethene, *cis*-dichloroethene과 1,1-dichloroethene이 검출되었다. 이들 반응생성물을 기초로 하여 이론적인 반응메커니즘을 제시하였고, 반응네트워크를 구축하였다. 이를 바탕으로 하여 각 생성물의 생성속도를 예측하기 위하여 반응메커니즘과 반응네트워크를 기초로 하여 기본반응을 모델링한 결과, 실험값과 이론적으로 유도된 속도식의 해는 정량적, 정성적으로 비교적 잘 일치하였다. 그리고 EDC열분해 공정에서 코크 생성의 전구물질로 알려져 있는 chloroprene은 고온에서 VCM이 분해되어 생성되며 온도가 상승할수록 그리고 공간시간이 증가할수록 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 온도와 공간시간을 적절하게 조절함으로써 코크의 전구물질 및 부생성물의 양을 최소화함으로써 전환율 및 VCM으로 선택도를 향상시킬 수 있을 것으로 고려된다.

감 사

본 연구는 한국생산기술연구원이 지원하는 민간첨용기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

- A : cross-sectional area [m^2]
 A_i : pre-exponential factor [consistent unit]

C_p	: specific heat [J/mol/K]
\bar{C}_p	: mixture-average specific heat [J/mol/K]
E_a	: activation energy for the reaction [J/mol]
F	: drag force [N]
G	: Gibbs free energy [J/mol]
G^0	: standard state molar Gibbs free energy for the species k [J/mol]
g_k	: molar production rate of species k [mol/s]
H	: enthalpy [J/mol]
h_k	: specific enthalpy of species k [J/mol]
k_i	: reaction rate constant of i th reaction [consistent unit]
R	: gas constant (8.314) [J/mol/K]
$R\cdot, R'\cdot$: hydrocarbon radical
S	: entropy [J/mol/K]
T	: absolute temperature [K]
W_k	: molecular weight of species k [g/mol]
Y_k	: mass fraction of species k [-]

그리스 문자

β	: temperature exponent(Modified Arrhenius Equation) [-]
ρ	: density of reactant [mol/m ³]

참고문헌

1. Borsia, A. G.: "Industrial Plant/Laboratory Investigation of 1,2-Dichloroethane Pyrolysis," Ph.D. thesis, Colorado School of Mines(1999).
2. Mochida, I., Tsunawaki, T., Sotowa, C., Korai, Y. and Higuchi, K: *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 3803(1996).
3. Tamamura, S., Murakami, K. and Kuwazoe, H. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1122(1987).
4. Chuang, S. C. and Bozzelli, J. W.: *Environ. Sci. & Tech.*, **20**, 568(1986).
5. Chuang, S. C. and Bozzelli, J. W.: *Ind. Eng. Chem. Process.Des.*, **20**, 317(1986).
6. Won, Y. S. Lim, J. S. and Choi, S. P.: *J. of KSEE*, **18**(12), 1(1996).
7. Mason, L. and Unget, S.: U. S. EPA 600/2.79.198, NTIS PB 80-131964(1979).
8. Won, Y. S. and Bozzelli, J. W.: *Am. Soc. Mech. Eng. HTD*, **104**, 131(1988).
9. Yi, J. H., Choi, B. S., Lee, S. W., Oh, J. S. and Yi, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 296(2000).
10. Benson, S. W.: *International Journal of Chemical Kinetics*, **21**, 233(1989).
11. Fessenden, R. J.: "Organic Chemistry," 5th ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA(1993).
12. McMurry, J.: "Organic Chemistry," 3rd ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA(1992).
13. Jimmy, J. S. and Rodney, O. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4200(1999).
14. Won, Y. S.: *J. of KSEE*, **15**(5), 527(1993).
15. Kerr, J. A. and Moss, S. J.: "Handbook of Bimolecular and Thermomolecular Gas Reaction," CRC Press Inc.(1981).
16. Sankaram, B. K. and Selim, M. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1163(1988).
17. Senkan, S. M.: *Private Communications*(1998).
18. Chemkin ver. 3.5: Reaction Design, San Diego, CA(2000).