

## 1,2 Dichloroethane의 열분해에 대한 수치해석

이 기 용\*

### Numerical Simulations of the Pyrolysis of 1,2 Dichloroethane

Ki Yong Lee

**Key Words:** 1,2 dichloroethane(1,2 디클로로에텐), pyrolysis(열분해), vinyl chloride monomer(모노염화비닐), reaction mechanism(반응 메카니즘), residence time(거주시간)

#### Abstract

Numerical simulations of 1,2 dichloroethane(EDC) pyrolysis are conducted to understand the process on the production of the vinyl chloride monomer(VCM) and by-products. A chemical kinetic mechanism is developed, the adopted scheme involving 44 gas-phase species and 260 elementary forward and backward reactions. Detailed sensitivity analyses and the rates of production analysis are performed on each of the reactions and the various species, respectively. The concentrations of EDC, VCM, and HCl predicted by this mechanism are in good agreement with those deduced from experiments of commercial and laboratory scale. The mechanism is found to accurately predict the VCM yield and the production of by-products by varying the ranges of pyrolysis temperature, residence time, and pressure which impact on the pyrolysis of 1,2 dichloroethane. The influence of reactions related to H atom on the relative sensitivity of EDC becomes important as the residence time increases. The pyrolysis of EDC mainly occurs through  $C_2H_4Cl_2 + Cl = CH_2ClCHCl$ .

#### 1. 서 론

모노 염화비닐(vinyl chloride monomer, VCM)은 산업체에서 다양한 목적으로 사용되는 폴리 염화비닐(poly vinyl chloride, PVC)을 생산하는데 있어서 매우 중요한 기초 원료이다. 이러한 물질의 생성은 주로 1,2 디클로로에텐(1,2 dichloroethane or ethylene dichloride or EDC)의 열분해 과정을 통해 이루어진다. 열적 분해[1-6], 염소원자 또는 다른 화학종을 이용한 촉매 열분해[7-8], 광분해

[9-11]등을 통한 EDC의 분해에 대한 연구가 많이 행하여져 왔다.

열적 분해는 염화비닐을 생산하기 위한 상업적 공정에서 가장 많이 사용되고 있는 방법 중 하나이다. 반응로의 크기를 줄이고, 열전달을 향상시키고, 생성물인 VCM으로부터 HCl을 더 잘 분리시키기 위해 상업적 공정에서 EDC의 분해는 온도 범위가 773 - 823 K, 압력 범위가 25 - 30 기압인 조건에서 가동되는 분해 증류 반응로에서 발생한다[12]. 일반적으로 EDC로부터 VCM으로의 변환은 약 50 - 60% 범위를 유지한다. EDC의 열분해 과정 중에 아세틸렌, 에틸렌, 메틸클로라이드, 부타디엔, 비닐 아세틸렌, 벤젠, 클로로프로렌, 염소화 탄화수소(chlorinated hydrocarbons) 등과 같은 원하지 않는 부산물이 생성된다[12]. 이러한 부산물 중 일부는 잠재적으로 독성의 성질을 갖고 있다. VCM 생성에 관하여 기초 반응식

\* 안동대학교 기계공학부

들의 상세한 연구를 통해 EDC 열분해 과정을 이해하는 것은 실제적으로 매우 중요하다. 반응 경로의 상세한 정보는 VCM 생산 공정을 최적화하는데 도움을 주고, 환경 문제에 심각한 영향을 주는 부산물의 생성을 줄일 수 있다. EDC 열분해 과정에서 기초 반응식의 이해는 매연, 높은 분자량을 갖는 생성물, 염화수소 등의 공해물질 방출을 더 잘 억제할 수 있다.

Barton[1]은 깨끗한 벽을 갖는 유리 관 반응로를 갖고 미량의 산소 또는 염소를 첨가하면서 1,2 디클로로에텐 열분해를 수행하였다. 이러한 화학종의 미소량 첨가의 영향은 매우 순수한 1,2 디클로로에텐의 분해율을 크게 증가시켰다. Barton and Howlett[2]는 1,2 디클로로에텐의 열분해는 염화비닐과 염화수소를 생산하기 위해 거의 균일 1계 반응이며, 약 635 - 758K의 온도범위에서 발생한다고 하였다. Howlett[3]는 1,2 디클로로에텐의 열분해에 대하여 다음과 같은 라디칼 연쇄 반응 메카니즘을 제안하였다.

- (1)  $C_2H_4Cl_2 = C_2H_3CH + Cl$        $k_1 = 1 \times 10^{13} \exp(-70000/RT)$   
 (2)  $Cl + C_2H_4Cl_2 = C_2H_3Cl_2 + HCl$        $k_2 = 4.17 \times 10^8 \exp(-5000/RT)$   
 (3)  $C_2H_3Cl_2 = C_2H_3CH + Cl$        $k_3 = 1 \times 10^{10} \exp(-22000/RT)$   
 (4)  $Cl + C_2H_4Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl$        $k_4 = 1 \times 10^{10} \exp(-30000/RT)$

정상상태 근사법(steady state approximation)과  $k_2[C_2H_3Cl_2] > k_3$ 인 조건을 사용하여 총괄 반응률(global reaction rate)은  $k = 6.46 \times 10^{10} \exp(-47000/RT)$ 임을 보여주었다. Holbrook 등[4]은 온도가 약 613 - 788K, 표면적/체적 비가 1.32 - 37.4 cm<sup>-1</sup>, 초기 압력은  $4 \times 10^{-4}$  - 0.4 atm인 조건에서 열분해 막으로 코팅된 반응 용기를 사용하여 1,2 디클로로에텐의 열분해를 수행하였다. 다른 표면적/체적 비를 갖는 반응로를 이용하여 반응 메카니즘의 상세한 연구를 통해, 낮은 표면적/체적 비의 조건에 있는 열분해에 대하여 벽 반응을 포함한 변형된 Howlett 메카니즘을 제안하였다. Ranzi 등[5]은 노 모델과 적당한 수학적 기술을 포함한 반응 메카니즘을 갖고 1,2 디클로로에텐 열분해의 수치해석 결과를 제시하였다. 그들은 EDC 열분해를 위한 새로운 반응로의 설계와 가능한 첨가제들(전통적으로 염화 탄화수소 등)의 효과를 평가에 기초를 두고 다른 반응 시스템들의 연구를 위해 언급한 모델을 시작점으로 사용하였다. Incavo[6]는 가스 크로마토그래프 열분해 장치를 사용하여 1,2 디클로로에텐의 열분해 분

석을 수행하였고, 부 화학종의 생성과 관련된 열분해 온도, 거주시간 등 변환 변수들의 영향을 조사하였다.

본 연구는 참고문헌에서 얻어진 실험 결과들과 비교를 통해 상세한 화학반응 메카니즘을 개발하였고, 이 반응 메카니즘을 이용하여 EDC의 열분해에 대한 수치해석을 수행하였다. 반응물 소비와 생성물 생성에 영향을 미치는 기초 반응식들을 조사하기 위해 반응 메카니즘에 있는 기초 반응식들에 대한 상세한 민감도 분석을 수행하였다. 이러한 결과를 통해 EDC의 분해에 영향을 미치는 중요한 반응식들과 생성물의 생성에 대한 주 생성 경로를 조사하였다. 각 화학종들의 순생성률 또는 순 소비율에 대한 각 기초 반응식들의 기여도를 조사하기 위해 반응 메카니즘에 포함되어 있는 여러 화학종들에 대한 생성률(또는 소비율) 분석을 수행하였다. EDC의 열분해에 영향을 미치는 열해리 온도, 거주시간, 및 압력 등의 변수들의 변화에 대한 VCM 생성과 부산물들의 생성을 조사하였다.

## 2. 수치해법

앞서 개발된 컴퓨터 코드인 Aurora computer program[13](Chemkin-III Version 3.5 from Sandia National Laboratories)을 사용하여 EDC의 열분해에 대한 수치해석을 수행하였다. EDC의 열분해를 계산하기 위해 이 코드는 상세한 화학 반응 메카니즘과 화학종의 열역학적 성질을 필요로 한다. 입력 자료로서 화학종의 열역학적 데이터는 일반적으로 사용되는 형식으로 포맷되었다. Chemkin-III에서 포함되어 있지 않은 화학종의 열역학적 데이터는 NIST Chemistry Webbook[15]과 참고문헌[16]을 통해 얻었다.

EDC의 열분해는 연쇄 반응의 특징을 갖는 균질 조건 하에서 연구되었다[3]. Howlett[3]에 의해 제안된 반응 메카니즘은 상업적 장치에서 얻을 수 있는 EDC의 높은 변환보다도 매우 낮은 변환을 갖는 것으로 알려져 있다. Barton[1]의 조건(온도 = 773K, 압력 = 1기압)에서 이 반응 메카니즘을 이용하여 EDC의 변환을 계산한 결과 약 1% 이하의 매우 낮은 값을 나타냈다.

본 연구는 CCl<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 반응 메카니즘[17]에

있는 기초 반응식들과 여러 참고 문헌을 통한 기초 반응식들을 결합하여 EDC의 열분해에 대한 상세한 반응 메카니즘을 개발하였다. 여기서는 지면 부족으로 인하여 상세한 반응 메카니즘을 제시하지 않았다. 이 반응 메카니즘은 260개의 정반응과 역반응의 기초 반응식들로 구성되었고, 44개의 화학종을 포함하고 있다. EDC의 열분해를 통해 탄소 원자가 3개 또는 그 이상을 포함한 화학종들이 생성되지만 반응 메카니즘의 복잡성과 이러한 화학종들의 기초 반응식에 대한 불충분한 자료 때문에 본 연구에서는 이러한 화학종들을 제외시켰다.

### 3. 결론 및 논의

#### 3.1 실험결과와 비교

개발한 반응 메카니즘을 이용하여 Incavo[6]가 제시한 반응로 조건 속에서 거주시간 변화에 대한 EDC의 변환을 계산하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 거주시간 1초의 경우에 수치적 계산을 통해 얻어진 결과는 실험 결과[6]와 매우 잘 일치한다. 거주시간이 증가함에 따라 수치적으로 계산한 EDC 변환은 실험에서 얻어진 값들보다 약간 더 높음을 알 수 있다. 이러한 차이에 대한 이유는 불분명하지만, 이유 중 하나는 실험적 에러 또는 반응 메카니즘에서의 에러일 것으로 사료된다. 그러나 거주시간 변화에 대하여 수치적 계산 결과와 실험 결과는 비교적 잘 일치한다. 특히 VCM의 생성에 있어서 두 결과는 매우 잘 일치한다.

Fig. 2는 반응로의 온도 변화에 대하여 EDC, VCM, 및 HCl의 몰분율을 나타낸다. 총 280m 길이의 튜브 반응로에 마지막 약 8m 정도에 일정한 온도를 유지시키고, 압력은 10기압[5]의 조건에서 수치적 계산을 하였다. Fig. 2에서 보는 것처럼 반응로 온도를 753K 유지하였을 때 계산된 EDC 변환 값은 약 55%이다. 이 값은 상업적 반응로에서 얻어진 EDC 변환 값 약 55%[5]와 매우 잘 일치한다. 따라서 개발된 반응 메카니즘은 상업적 반응로의 조건을 적용하여 EDC의 변환을 예상하는데 이용할 수 있음을 보여준다. EDC 변환은 반응로의 온도에 매우 민감한 값을 갖는다. 반응로 온도의 증가는 반응로 안에서 EDC 열

리의 증가를 가져오고, 또한 VCM과 HCl 생성의 증가를 가져온다. 따라서 반응로 온도는 EDC의 열해리에 있어서 매우 중요한 역할을 한다.

Fig. 3은 상업용 반응로의 조건에서 반응로 압력 변화에 대한 EDC, VCM, 및 HCl의 몰 분율을 나타낸다. 반응로의 압력이 10기압부터 14기압으로 증가함에 따라 EDC의 열분해율은 증가하고 또한 VCM과 HCl의 생성률도 증가한다. 반응로의 압력 변수는 반응로의 온도 변수보다 EDC의 변환에 매우 적게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

위에서 논의한 것처럼 개발한 반응 메카니즘을 사용하여 수행한 수치해석 결과들은 상업적 규모 또는 실험실 규모의 반응로 조건에서 수행한 실험 결과들과 비교적 잘 일치한다.

#### 3.2 민감도 분석

화학종의 농도에 대한 개개의 화학 반응식의 상대적 중요성을 조사하기 위해 거주시간이 1초와 10초인 반응 조건에 대하여 민감도 분석을 수행했다. EDC의 열분해, VCM 또는 HCl의 생성에 대하여 상대적 민감도가 1% 이상을 갖는 반응식들을 그림(Figs. 4와 5)에 나타냈다. 반응식의 번호는 상세한 반응 메카니즘에 있는 반응식의 순서에 근거한 것이다. Fig. 4는 개개의 화학 반응식에 대한 EDC 열분해의 상대적 민감도 결과를 나타낸다. 거주시간이 1초인 경우에 반응식 R1, R4, R9, R10, 및 R57은 나머지 다른 반응식보다 EDC의 열분해에 크게 영향을 미친다. 따라서 이러한 반응식들의 Arrhenius 계수는 보다 정확한 값이 요구된다. 언급한 반응식 중에서 R1과 R9는 EDC 열분해에서 가장 중요한 반응식이고,  $C_2H_4Cl_2$  과  $CH_2ClCHCl$ 이 분해될 때 생성되는 화학종으로서 염소원자를 포함하고 있다. 다음으로 중요한 반응식은 R4와 R10이고, 이 반응식들은 염소원자의 소비를 통해 HCl의 생산과 관련되어 있다. 따라서 민감도 분석을 통해 거주시간이 1초인 경우에 HCl의 생성과 염소원자의 소비 또는 생성과 관련된 반응식들이 EDC의 열분해에 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

거주시간이 10초인 조건에서 EDC 열분해에 대한 위에서 언급한 반응식들의 상대적 민감도는 거주시간이 1초인 조건에서보다 더 큰 값을 갖는다. 추가적으로 EDC의 열분해에 대하여 1% 이

상의 상대적 민감도를 갖는 반응식들로서 R6, R32, 및 R34이 추가되었고, 이들 반응식들은 수소원자를 포함하고 있다. 거주시간이 증가함에 따라 EDC 열분해의 상대적 민감도에 수소원자를 포함한 반응식들이 중요해짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 VCM 생성 또는 HCl 생성에 중요한 반응식들의 상대적 민감도 결과를 나타낸다. EDC 열분해의 상대적 민감도에 영향을 미치는 반응식들(R1, R4, R9, 및 R10)은 또한 VCM 생성 또는 HCl 생성의 상대적 민감도에 영향을 미친다. 거주시간이 증가함에 따라 이러한 반응식들의 상대적 민감도는 감소한다.

### 3.3 화학종의 생성 및 소비율 분석

상세한 화학 반응 메커니즘에 포함된 화학종들에 대한 생성률과 소비율을 조사하였다. 거주시간이 1초인 경우에 대부분의 EDC 소비는  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}$ 의 생성을 가져오고, 이 화학종은 VCM의 생성에 커다란 영향을 준다. EDC 소비에 또 다른 경로( $\text{CH}_2\text{ClCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}$ , 및  $\text{CH}_2\text{Cl}$  생성)들이 존재하나 이러한 경로들을 통한 EDC 소비는 매우 적다. 화학종  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}$  소비는 염소원자 추출을 통해 VCM의 생성을 가져온다. HCl은 화학종  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}$ 를 생성하기 위해 EDC가 염소원자와 반응(R4)할 때 대부분 생성된다.

부화학종 중에서 화학종  $\text{CHClCHCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 및  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ 는 중요한 부산물이고, Fig. 6에서 보는 것처럼 이러한 화학종들의 생성은 거주시간이 증가함에 따라 일정하게 증가한다.  $\text{C}_2\text{H}_4$ 를 제외한 나머지 화학종의 생성은 VCM의 소비를 통해 일어나는 반면  $\text{C}_2\text{H}_4$ 는  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2$ 와  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 의 소비를 통해 생성한다.

## 4. 결론

EDC의 열분해에 관한 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였고, 이 반응 메커니즘을 이용하여 계산한 수치적 결과들과 참고문헌을 통해 얻어진 실험 결과들을 비교함으로써 반응 메커니즘의 정당성이 입증되었다. 반응 메커니즘에 있는 각각의 반응식들에 대한 상세한 민감도 분석과 반응 메커니즘에 있는 화학종들에 대한 생성률(또는 소비율)에 대한 분석을 수행하였다. 이러한 분석을 통하여 EDC의 열분해에 영향을 미치는 중요

한 반응식들을 찾을 수 있었고, 생성물의 주요한 생성 경로를 조사하였다. EDC의 열분해에 영향을 미치는 변수(열해리 온도, 거주시간 및 압력)들의 범위를 변화시키면서 VCM 생성과 부산물의 생성을 조사하였다.

1. EDC 열분해에 대한 상세한 화학반응 메커니즘을 개발하였고, 이 반응 메커니즘은 44개의 화학종을 포함하고 있으며 260개의 순반응과 역반응 반응식으로 구성되어 있다. 이 반응 메커니즘을 사용하여 계산한 수치 해석 결과들은 상업적 규모 또는 실험실 규모의 조건에서 수행했던 실험 결과들과 매우 잘 일치한다.
2. 상세한 민감도 분석의 결과로 중요한 반응식들을 알 수 있었다. 거주시간이 증가함에 따라 수소 원자를 포함한 반응식들이 EDC 열분해의 상대적 민감도에 영향을 미친다.
3. EDC 열분해는 주로  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl} = \text{CH}_2\text{ClCHCl}$ 을 통해 일어난다. 거주시간이 증가함에 따라 중요한 부산물의 양은 일정하게 증가한다.

## 참고문헌

- (1) D.H. R. Barton, 1949, "The Kinetic of the Dehydrochlorination of Substituted Hydrocarbons. Part I. Induced Dehydrochlorination," *J. Chem. Soc. S.*, p. 148.
- (2) D.H. R. Barton and K.E. Howlett, 1949, "The Kinetic of the Dehydrochlorination of Substituted Hydrocarbons. Part II. The Mechanism of the Thermal Decomposition of 1:2-Dichloroethane," *J. Chem. Soc. S.*, p. 155.
- (3) K.E. Howlett, 1952, "The Pyrolysis of 1:2-Dichloroethane," *Tran. Faraday Soc.*, V. 48, p. 25.
- (4) K.A. Holbrook, R.W. Walker, and W.R. Watson, 1971, "The Pyrolysis of 1:2-Dichloroethane," *J. Chem. Soc. (B)*, p. 577.
- (5) E. Ranzi, M. Dente, M. Rovaglio, T. Faravelli, and S.B. Karra, 1992, "Pyrolysis and Chlorination of Small Hydrocarbons," *Chem. Eng. Comm.*, V. 117, p. 17.
- (6) J.A. Incavo, 1996, "A Detailed Quantitative Study of 1,2-Dichloroethane Cracking to Vinyl

- Chloride by a Gas Chromatographic Pyrolysis Device," *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 35, p. 931.
- (7) P.G. Ashmore, A.J. Owen, J.W. Gardner, B. Smith, and P.R. Sutton, 1982, "Chlorine-catalysed Pyrolysis of 1,2-Dichloroethane. Part1. Experimental results and proposed mechanism," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, V. 78, p. 657.
- (8) P.G. Ashmore, A.J. Owen, and P.J. Robinson, 1982, "Chlorine-catalysed Pyrolysis of 1,2-Dichloroethane. Part2. Unimolecular decomposition of the 1,2-dichloroethyl radical and its reverse reaction," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, V. 78, p. 677.
- (9) T. Yano and E. Tschulkow-Roux, 1980, "A Reexamination of the Photodissociation of CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl at 147 nm. Test for chlorine atom reactions," *J. Phys. Chem.*, V. 84, p. 3372
- (10) P. Ma, J. Liu, and G. Chen, 1990, "Kinetics of Photosensitized Chain Reaction of 1,2-Dichloroethane Induced by a CW CO<sub>2</sub> Laser," *Spectrochimica Acta*, V. 46A, N 4, p. 577.
- (11) H. Cardy, C. Larrieu, M. Chaillt, and J. Ollivier, 1993, "Ab initio Cl Study of the Laser Radiation Effect on Pyrolysis of 1,2-Dichloroethane," *Chemical Physics*, V. 169, p. 305.
- (12) R.W. McPherson, C.M. Starks, and G.J. Fryar, March 1979, "Vinyl chloride monomer ... What you should know," *Hydrocarbon Processing*," p. 75.
- (13) E. Meeks, H.K. Moffat, J.F. Grcar, and R.J. Kee, 1998, "AURORA: A Program for Modeling Well Stirred Plasma and Thermal Reactors with Gas and Surface Reactions," Supercedes SAND96-8218.
- (14) R.J. Kee, F.M. Rupley, and J.A. Miller, 1990, "The Chemkin Thermodynamic Data Base," UC-4 SAND87-8215B.
- (15) NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (16) J.C. Leylegian, D.L. Zhu, C.K. Law, and H. Wang, 1998, "Experiments and Numerical Simulation on the Laminar Flame Speeds of Dichloromethane and Trichloromethane," *Combustion and Flame*, V. 114, p. 285.
- (17) G.P. Miller, "The Structure of a Stoichiometric CCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-Air Flat Flame," *Combustion and Flame*, V. 101, p. 101.

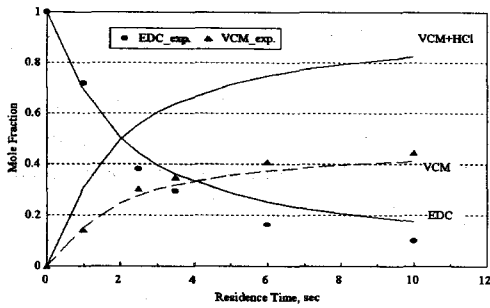


Fig. 1 The mole fraction of EDC, VCM, and HCl with respect to residence time at constant temperature and reactor volume. Line : numerical results, symbols : experimental results (Ref. 6).

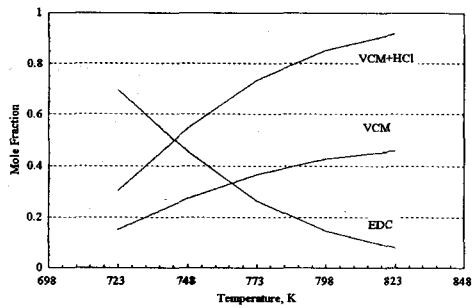


Fig. 2 The mole fraction of EDC, VCM, and HCl with respect to reactor temperature.

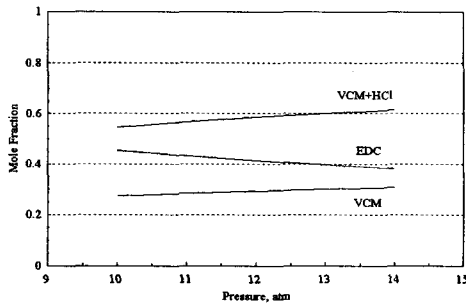


Fig. 3 The mole fraction of EDC, VCM, and HCl with respect to reactor pressure.

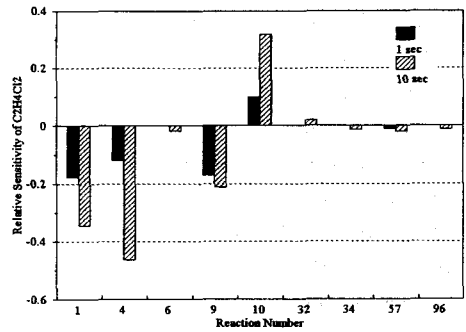


Fig. 4 The relative sensitivity of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> for some significant reactions in case of residence time = 1 and 10 sec.

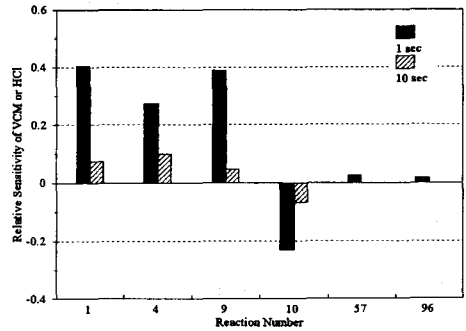


Fig. 5 The relative sensitivity of VCM or HCl for some significant reactions in case of residence time = 1 and 10 sec.

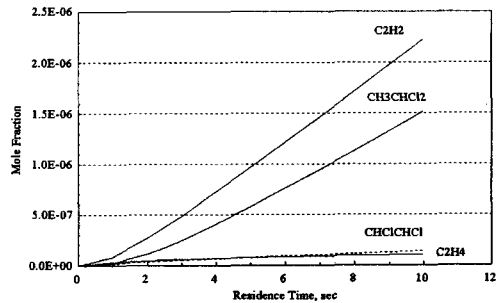


Fig. 6 The mole fraction of major by-products (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>, CHClCHCl, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) with respect to residence time at constant temperature and reactor volume.