

ECH 생산공정 개선을 위한 Hypochlorination 반응에 관한 연구 : 부반응 억제

이철행² · 전상준¹ · 이태용¹ · 홍원희^{*1} · 윤창한³ · 김영섭³ · 조병남⁴ · 김연석⁴

- ¹ 우) 305-701 대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 생명화학공학과
² 우) 120-749 서울특별시 서대문구 신촌동 134번지 연세공학원 LG 환경안전연구원
³ 우) 305-345 대전광역시 유성구 신성동 6 한화환경연구소
⁴ 우) 555-210 전남 여주시 평려동 287-9 한화석유화학

(접수일자 : 2003. 1. 15 / 채택일자 : 2003. 2. 20)

A Study on the Hypochlorination Reaction for Improvement of Epichlorohydrin Production Process : Reduction of Side Reaction

Chul Haeng Lee² · Sang Jun Jeon¹ · Tai-yong Lee¹ · Won Hi Wong^{*1}
 Chang Han Yun³ · Young Sub Kim³ · Byong Nam Cho⁴ · Yeon Seok Kim⁴

- ¹ Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701
² LG Institute of E.S.&H., Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul, 120-749
³ Hanwha Eco Institute, 6 Sinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-345
⁴ Hanwha Chemical Corp., 287-9 Pyeongryeo-dong, Yeosu, Jeollanam-do 550-210

요 약

기존의 Epichlorohydrin의 생산 공정을 개선하기 위해 중간 생성물인 dichlorohydrin 생성 반응인 hypochlorination 반응에 대한 실험을 통해 개선방안을 조사하였다. 첫 번째로 이 반응에서 사용되고 있는 공업용수를 PVC 공장으로부터 방출된 폐수를 재활용하여 사용하였을 경우 반응 수율에 미치는 영향에 대해 실험하였고 실제적인 반응 생성물 조성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 부반응물 중 거의 대부분을 차지하고 있는 TCPA를 정제공정 이전에 "추출제 A"를 사용하여 제거할 수 있다. 이를 이용하여 TCPA에 의한 추가적인 부반응을 억제하고 후단의 정제공정에서 분리하는데 소요되는 에너지를 절감할 수 있을 것이다. 또한 Allyl chloride와 반응하는 염소기체의 양을 감소시키면서 생성물의 조성변화를 관찰하였다. 주반응 생성물의 수율은 거의 영향을 미치지 않으면서 부반응물의 비율이 다소 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

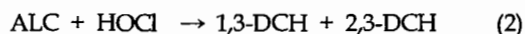
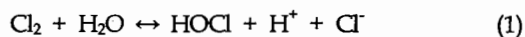
keywords : 에피클로로히드린, 디클로로히드린, 하이포클로리네이션

ABSTRACT : The methods for improving epichlorohydrin process was investigated by carrying out experiments on hypochlorination reaction, from which dichlorohydrin is produced by reacting with allyl chloride and chlorine. As the recycle water from PVC plant was used instead of industrial water for reaction, the effect of recycle water on the reaction yield was studied. It was shown from this experiment that the recycle water rarely affected on the ratio between products. TCPA, which was almost of byproducts, could be removed before purification process using "extractant A". This could prevent additional side reaction by TCPA and reduced energy to separate it in purification part. The change of product yield was observed as the chlorine gas addition decreases which reacted with allyl chloride. It seems that the yield of major products didn't change almost, but the byproducts showed rather reduced trend with decreasing chlorine gas.

keywords : epichlorohydrin, dichlorohydrin, hypochlorination

1. 서 론

Epichlorohydrin(ECH) 공정은 크게 세가지의 반응부분과 이 반응부분을 연결시키기 위한 여러 단계의 정제 공정으로 구성되어있다. 세가지 반응 부분은 1) 프로필렌의 고온 염소화 공정을 통한 아릴클로라이드(ALC)제조반응, 2) 저온에서 ALC와 hypochloric acid(HOCl)를 반응시켜 dichlorohydrin(DCH)을 제조하는 hypochlorination 반응, 그리고 3) 제조된 DCH에 Ca(OH)₂를 반응시켜 ECH를 제조하는 dehydrochlorination 반응으로 되어있다. 이중에서 hypochlorination 반응은 물에 분산된 ALC가 HOCl과 반응하여 1,3-DCH와 2,3-DCH라는 두 가지의 생성물을 만들게 된다. 2,3-DCH가 1,3-DCH에 비해 두 배 정도 많이 생성되나[1] 석회수와의 반응 속도는 1,3-DCH가 2,3-DCH에 비해 300배 정도 빠른 것으로 알려져있다.[2] 이것은 구조적으로 1,3-DCH의 경우 수산화기가 가운데 위치하고 있기 때문에 2,3-DCH에 비해 고리형태를 형성하기 쉽기 때문이다. 반응 메커니즘은 다음과 같은 일련의 화학반응으로 나타낼 수 있다.



위 식에서 알 수 있듯이 염소 기체는 물에 용해되어 하이포아 염소산의 형태가 되고 이 하이포아 염소산은 에멀전 형태의 ALC와 만나 DCH를 생성한다. 이와 같이 물에 용해된 형태의 염소와 수용상

에 부유하고 있는 ALC가 만날 때 DCH 생성 수율이 좋은 것으로 알려져 있다.[3]

이 반응에서의 부반응은 크게 세가지 형태로 발생할 수 있다. 첫째로, 용해되지 않은 염소와 증발된 ALC의 직접 접촉에 의한 부반응물이 발생할 수 있는데, 이 반응은 hypochlorination 반응의 주요 부산물인 1,2,3-trichloropropane (TCPA)을 생성시키는 기상반응이다. 그러나 실제적으로 대부분의 물질은 액상으로 존재하기 때문에, 이러한 기작에 의해 생성되는 TCPA의 양은 액상에서 생성된 양에 비해 무시할 만큼 적은 양이다. 둘째로, 수용상에서 일어나는 부반응을 들 수 있다. ALC와 HOCl은 반응하여 중간체를 먼저 형성한 후에 물분자와 반응을 일으키며 DCH로 전환된다. 그러나 이 중간체가 하이포아 염소산 생성과 함께 생성되는 Cl⁻ 이온과 반응하면 TCPA 등의 부반응물로 전환될 수 있다.[4] 마지막으로, 유기 액적에서 부반응이 발생할 수 있다. 반응 매질에서 ALC, DCH, TCPA와 같은 유기물의 함량이 증가하는 경우, 이들 물질은 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 유기 액적을 형성하게 된다. 염소의 물에 대한 용해도는 10℃에서 최대 약 1% 정도이고 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보일 정도로 매우 낮다.[5] 반면, 염소의 유기층에 대한 용해도는 매우 크기 때문에 유기 액적에 용해된 염소와 유기물질들과의 격렬한 반응으로 인한 다양한 부반응물들이 생성될 것으로 예상된다. 또한 유기 액적의 크기가 커질수록 염소기포와 반응물이 직접 접촉할 기회가 증가되므로 액적 내에서 다양한 부반응이 발생할 수 있다.

연구의 모델이 되는 실제 공정의 ECH 생산 규모는 시간당 약 470톤 정도이며 이 중 hypochlorination 반응 공정은 시간당 약 110톤의 공업용수를 사용하는 것으로 알려져 있다. 현재 공단 내의 공업용수 사용량이 제한되어 있으며, 용수 사용 비용도 운전비용의 상당 부분을 차지하고 있다. 이 연구에서는 첫 번째로 DCH 제조 공정에 사용되는 일부분 혹은 전체의 공업용수를 주변에 위치하고 있는 PVC 제조 공장의 재활용수(이하 PVC 재활용수)로 대체할 수 있는 가능성을 검토하여 재활용수 사용 시 부반응물의 조성변화에 대해 조사하였다. 두 번째로는 후 단계 정제 공정에서의 TCPA와 DCH 분리에 대한 부담을 줄이기 위해 반응 생성물내 TCPA의 추출에 대한 연구를 하였다. 세 번째로는 ALC와 염소의 공급 비율의 변화가 부반응물의 조성 변화에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 장치 및 시료

PVC 재활용수의 활용 방안을 검토하기 위하여 DCH 제조 실험을 준비하였다. Fig. 1에 반응실험 장치의 개략도를 나타내었다. 주요 반응은 관을 통해 ALC와 염소기체가 만나서 이루어지는데 이 반응이 일어나는 흐름선 혼합기는 테플론 재질로 제작하여 염소에 대한 부식을 최소화하였다. ALC와 염소가 직접 접촉하는 것을 방지하기 위해서 주입구를 분리하여 제작하였으며 온도 조절을 위하여 항온조를 사용하였다. 현장과는 달리 연속식이 아닌 순환식으로 운전하여 흐름선 혼합기에서 생성되는 유기물들이 다시 순환되도록 제작하였다.

사용한 공업용수와 PVC 재활용수 및 ALC는 (주)한화석유화학 ECH 공장의 실제 공정에서 이용되는 것을 사용하였다. Table 1은 사용된 PVC 재활용수의 수질을 나타낸 것이다. PVC 공정에서 배출되는 폐수는 응집침전 및 다층여과를 거쳐 Table 1과 같은 수질의 재활용수가 된다. 여기서 SCODCr 및 STOC는 GF/C(1 μ m)를 이용하여 원시료를 여과한 뒤 분석한 결과이다. 본 연구에서 사용된 PVC 재활용수는 PVC 생산급에 따른 수질 변화를 감안하여 두 종류

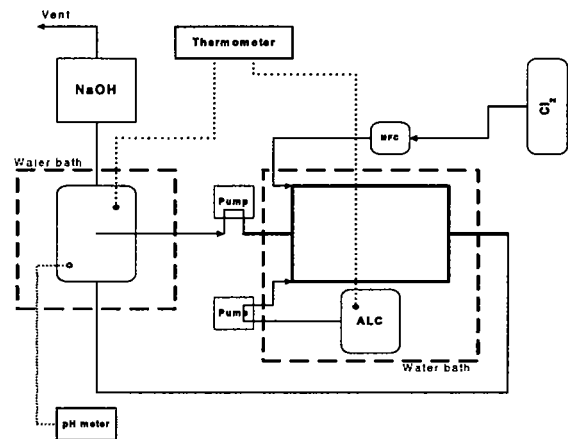


Fig. 1. Schematic diagram of hypochlorination reaction equipment.

Table 1. Quality classification of recycle water from PVC plant.

항 목	단 위	공업용수	PVC #1	PVC #2
SS	ppm	< 5	8.0	12.4
TCODCr	ppm	< 10	55.5	56.0
TTOC	ppm	-	13.7	12.8
SCODCr	ppm	< 5	39.0	27.0
STOC	ppm	-	12.0	12.1

의 재활용수를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

PVC 재활용수의 비율을 0, 40, 70, 100%로 설정한 후 반응을 진행하였다. 실험이 진행되는 동안 공정 조업조건에 부합되도록 반응물의 공급 속도와 조업온도를 조절하였다. 또한, 주입되는 염소의 양이 반응에 미치는 영향을 측정하기 위해 염소의 양을 3, 5% 만큼 감소시켰을 때의 반응 실험도 진행하였다. 반응물과 반응 후 생성물의 분석은 가스 크로마토그래피 (DS-6200, Donam Instrument, FID, capillary column (hp-1, 25m \times 0.2mm))를 이용하였으며, 반응물이 주입된 후 약 20분 간격마다 샘플을 채취하여 분석하였다.

반응이 완료된 후 추출제 A (고분자)를 사용하여 생성물에서의 TCPA를 추출하였다. 200~300 ml의 반응용기에 추출제와 생성물 용액을 함께 넣고 교반하여 평형에 이루게 한 후, 남아있는 용액의 GC 분석 결과를 관찰한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVC 재활용수의 영향

앞의 표에서와 같은 성분의 PVC 재활용수를 사용하였을 경우 반응결과에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 실제공정과 달리 전체 실험의 구성이 연속식이 아닌 순환식으로 구성되어 있기 때문에 시간에 따라 유기성분의 농도가 증가하게 된다. 실제 DCH 제조공정에서는 전체 유기성분 농도가 3~4 wt%에서 운전되고 있기 때문에 실험 과정에서 유기물의 전체농도가 3~4 wt%에 도달할 때의 반응시간과 각 성분의 조성변화를 관찰하기 위하여 실험을 수행하였다. 표준시료가 존재하는 1,3-DCH, 2,3-DCH, TCPA의 조성은 시료의 가스 크로마토그래피 분석을 통해 정확하게 측정되어진다. 그러나 나머지 미량의 부반응 피크들은 적절한 표준시료를 구하기가 어렵기 때문에 모두 합을 내어 lights라는 명칭으로 표기하였다. Fig. 2에 나타낸 것처럼 총 유기물의 농도가 3 wt% 이상으로 도달하는 시간은 약 70분이 소요되었다. 이미 알려진 바와 같이 1,3-DCH와 2,3-DCH가 약 1:2 정도의 비율로 생성됨을 확인할 수 있다. 부반응 물질 중에는 TCPA가 가장 많은 부분을 차지하고 있으며 나머지 확인되지 않은 부반응물들은 매우 적은 양만이 존재함을 확인할 수 있다.

현장에서 공급해온 공업용수와 재활용수를 일정 비율 섞어 가면서 실험을 수행하였다. 재활용수의 처

리 상태에 따라 두 종류(PVC #1, #2)를 구분하여 실험하였으며, 재활용수의 비율을 0, 40, 70, 100%로 증가시키면서 각 성분의 조성 변화를 관찰하였다. Fig. 3는 이 반응실험의 결과를 보여준다. 그림에서 보여지는 바와 같이 1,3-DCH와 2,3-DCH의 조성은 재활용수를 사용하기 전후에 모두 1:2 정도로 거의 변화하지 않았음을 확인할 수 있었다. 그러나 주 생성물인 두가지 형태의 DCH 생성 비율이 변하지 않더라도 부반응물의 조성이 증가했는지의 여부를 확인해 볼 필요가 있다. Fig. 4와 Fig. 5는 재활용수와 공업용수의 혼합비율이 부반응물인 TCPA와 lights들의 조성에 미치는 영향을 보여준다. Fig. 4에서 부반응물중 가장 큰 비율을 차지하는 TCPA의 조성변화를 볼 수 있는데 재활용수 사용시 공업용수를 사용했을 때보다 더 적은 양의 TCPA가 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 재활용수를 사용할 경우 사용하는 재활용수 비율의 증가에 대해 생성되는 TCPA의 양이 크게 영향을 받지 않았으며, 사용된 두 가지 PVC 재활용수에 대해서도 비슷한 양의 TCPA가 발생하였다. 또한 Fig. 5에서 보는바와 같이 lights 들의 조성역시 재활용수 공급 비율과 종류에 관계없이 거의 비슷한 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 현장에서 사용하고 있는 재활용수는 유기물의 조성변화에 큰 영향을 미치지 않으며, 이를 이용해 재활용수를 공업용수 대신 투입할 경우 용수 비용이 크게 절감될 것으로 기대된다.

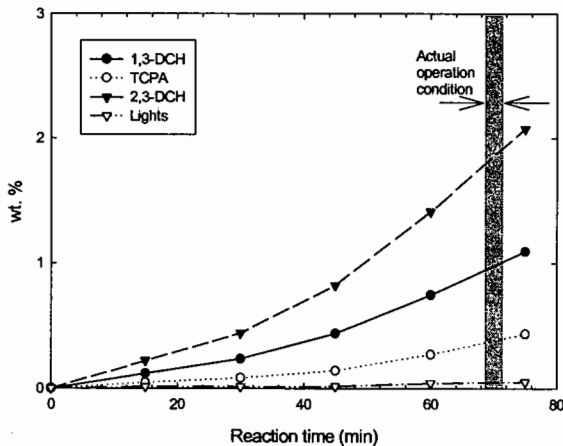


Fig. 2. Products from hypochlorination reaction using industrial water(I.W.).

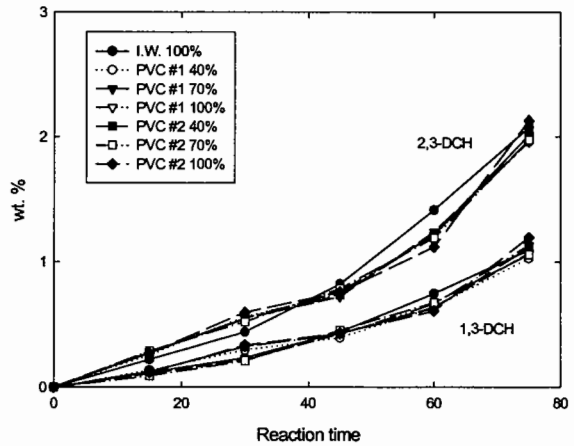


Fig. 3. Effects of the ratio of I.W. to recycle water from PVC plant on the production yield of DCH.

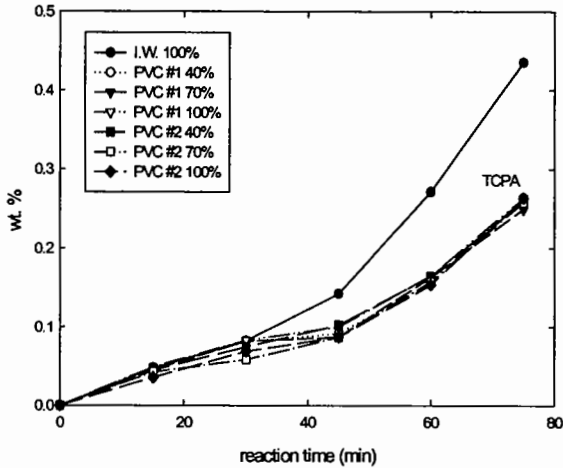


Fig. 4. Effects of the ratio of I.W. to recycle water from PVC plant on the production of TCPA.

3.2. 추출제 A를 이용한 TCPA의 제거

앞에서 이미 언급한 바와 같이 부반응물은 많은 종류가 생성되지만 그중 많은 비율을 차지하는 물질은 TCPA 라고 볼 수 있다. 결국 부반응을 감소시키므로써 반응의 효율을 증대시킨다는 것은 부반응물 중 가장 많은 비율을 차지하고 있는 TCPA를 감소시키는 것과 직접적인 연관이 있다. 또한 고려해 볼 것은 정제공정에서 높은 끓는점을 가지는 TCPA를 제거하기 위해서는 많은 열의 소모가 뒤따르기 때문에 정제공정에서 이러한 부하가 생기기 전에 45 °C에서 운전되는 DCH 제조단계에서 TCPA를 처리해 줄 수 있다면 정제 공정의 부담을 감소시킬 수 있을 것이라는 점이다.

TCPA를 정제공정 이전에 제거할 수 있는 방법 중의 하나로 미량으로 존재하는 TCPA만을 추출하여 분리할 수 있는 추출제 A를 이용하여 TCPA를 추출하는 실험을 수행하였다. Fig. 6의 가스 크로마토그래피 피크에서 가운데의 큰 세 가지 피크 중에 가운데 가장 작은 것이 TCPA를 나타낸다. 추출 실험 후 TCPA 피크가 거의 사라진 것으로 미루어 대부분의 TCPA가 추출제 A를 사용함으로써 추출 분리되었음을 알 수 있다. 이 추출제를 이용한 분리 효율은 약 98% 정도이다. 이는 연속적인 TCPA 제거를 통해 유기물 중에서의 DCH의 상대 조성을 증가시킬 수 있는 가능성을 제시해준다. 제시된 TCPA 추출을 실제

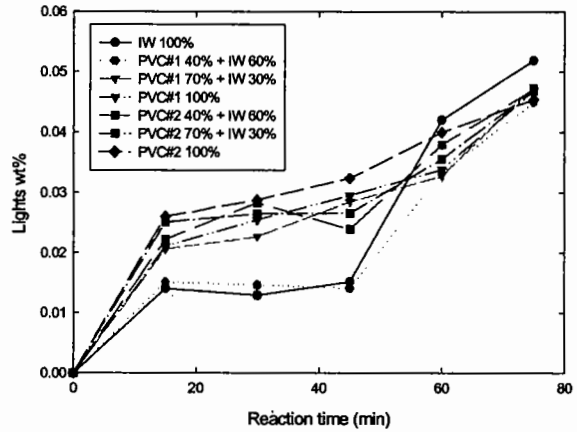


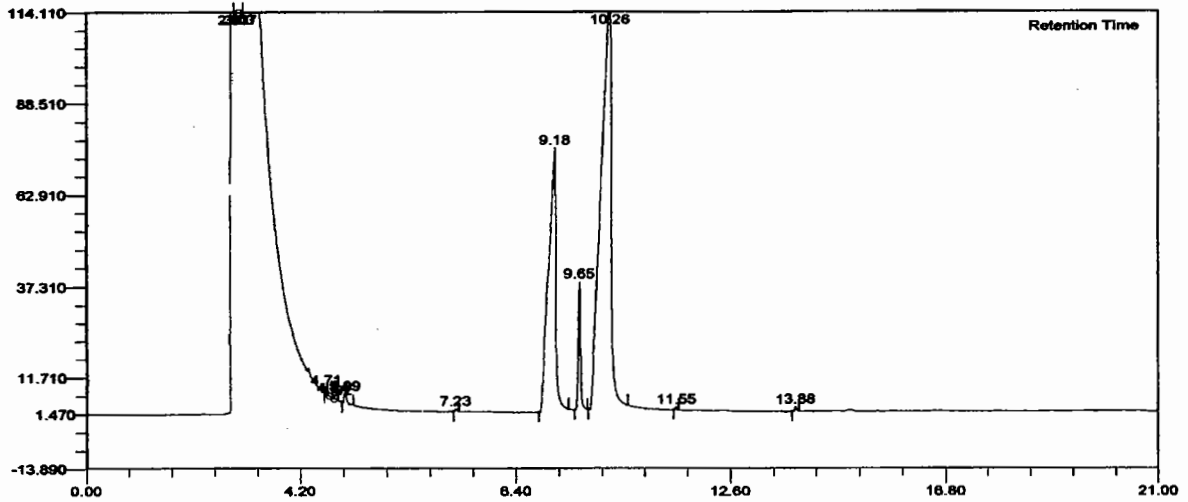
Fig. 5. Effects of the ratio of I.W. to recycle water from PVC plant on the production of Light components.

공정에 적용하여 비슷한 효율을 얻어낼 수 있다면, DCH 반응 다음의 TCPA와 DCH를 분리해 내는 정제 공정에 걸리는 부하를 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

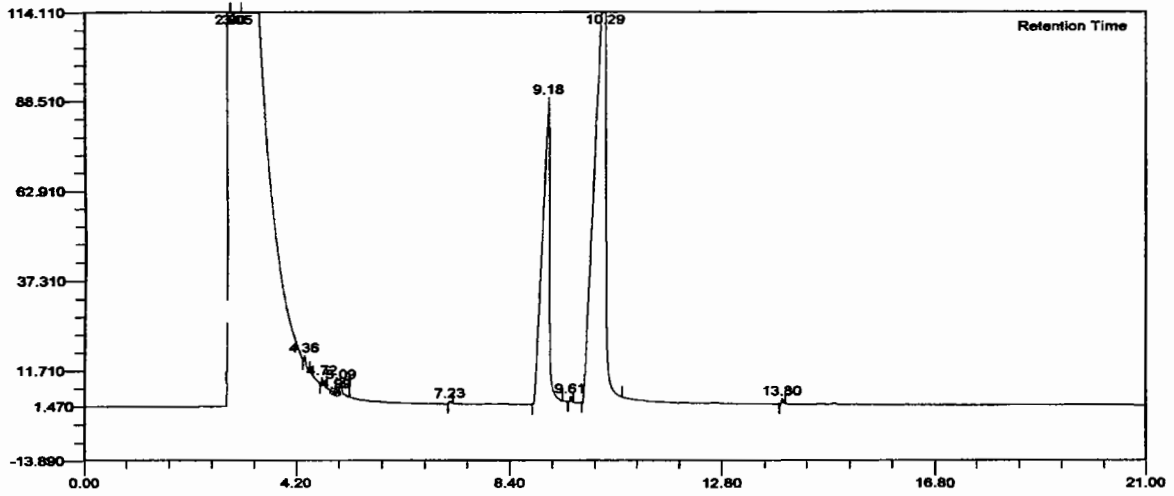
3.3 ALC/Chlorine의 공급비율의 영향

서론에서 밝힌 바와 같이 이 연구에서는 hypochlorination 반응에서의 조업 변수로 재활용수의 사용과 염소기체와 ALC의 공급비율을 선정하였다. 앞에서 살펴본 바와 같이 재활용수의 사용 비율 증가는 현재의 반응에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 보이며, 오히려 염소 기체와 ALC 공급비율이 부반응물의 조성에 영향을 더 크게 미칠 것으로 파악된다.

현장에서 투입되고 있는 염소기체의 비율을 100%라고 잡았을 때, 염소기체의 양을 97%, 95%로 감소시키면서 이때 반응후의 각 유기성분의 조성변화를 관찰하였다. 염소기체의 양을 5% 정도 감소시킬 경우, Fig. 7에서와 같이 1,3-DCH와 2,3-DCH의 수율은 거의 변화가 없다. 부반응 물질의 조성은 유기물의 전체 농도 3~4 wt% 영역에서 다소 감소하는 듯하나 그 양은 크지 않다(Fig. 8). 투입된 염소의 약 1/3 정도가 HOCl로 전환되기 때문에 나머지 2/3는 Cl⁻의 음이온 형태로 존재하여 부반응을 일으키는 요소로 작용할 수 있다. 따라서 염소기체가 항상 과량으로 주입되고 있을 가능성이 있다. 그러나 이 실험의 결



(a)



(b)

Fig. 6. GC analysis (a) before and (b) after TCPA extraction

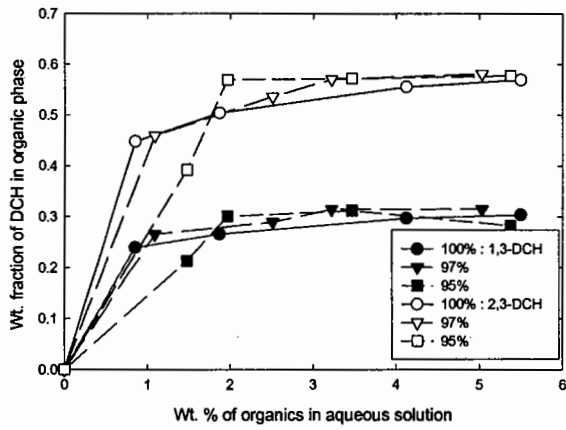


Fig. 7. Change of DCH production yield with decreasing amount of chlorine

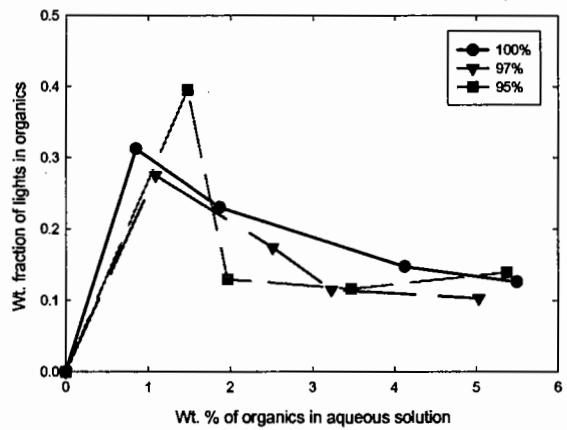


Fig. 8. Change of light components amount with decreasing amount of chlorine

과만을 가지고 실제 공정에서 염소의 양을 줄이는 것은 바람직하지 않을 것이라 판단된다. 이는 공정상에서 반응하지 않은 ALC의 양을 고려해야만 하기 때문인데, 적은 양의 투입으로 부반응의 감소를 기대할 수는 있으나 그로 인해 ALC의 반응이 줄어들었다면 전체적인 DCH 생성의 양이 감소되므로 바람직하지 않은 결과를 초래할 수 있다. 또한 실험에 사용된 관형 반응기는 실제의 공정에서 사용되는 흐름선 혼합기와는 분산 효율면에서 다르기 때문에 반드시 같은 결과가 얻어질 지는 미지수이다. 결국 현장에 적용하기 위해서는 부반응의 최소화과 DCH 생성 수율을 만족할 수 있는 최적 비율을 얻기 위한 자세한 실험이 이루어져야 하며 실제 공정의 분산 효율과 비슷한 성능을 가지는 실험장치를 사용한 실험을 수행해야 할 것이다.

4. 결 론

공업용수와 PVC 재활용수를 혼합하여 hypochlorination 반응을 수행한 결과 재활용수를 사용할 경우에 PVC #1과 #2 정도의 수질 상태를 안정적으로 유지할 수 있다면, 그 사용비율을 증가시켜도 실제적인 반응 수율에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 따라서 PVC 재활용수를 투입을 증가시킬 경우 공업용수 비용의 절감뿐만 아니라, ECH 공정 자체에서의 내부 폐수 발생량의 감소는 무시할 만 하지만 공장 전체적인 관점에서는 재활용수의 사용량만큼 폐수발생량이 감소하므로 폐수비용에 대한 절감도 기대할 수 있을 것이다.

추출제 A를 이용하여 부반응물중 가장 큰 비율을 차지하는 TCPA를 고효율로 제거할 수 있음을 확인하였다. 이와 같이 DCH 제조시에 TCPA를 직접적으로 제거할 경우 다음 단계 DCH 정제 공정에서 걸리는 부하를 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

염소기체와 ALC 공급비율을 변화시키면서 반응 실험을 한 결과 염소 기체의 투입량을 감소시키는 것이 부반응 억제에 도움이 될 것이다. 그러나, 현장에 바로 적용하기 위해서는 실험장치의 분산 능력을 고려해야 하므로 장기적인 시각으로 접근해야 할 것으로 보인다.

5. 사 사

본 연구는 2001~2002년도에 걸쳐 산업자원부에서 시행한 청정생산기술 이전확산사업의 일환으로 학술연구비를 지원받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Wojtowicz, J. A., Puar, M. S. and Lapkin, M : Hypochlorination of olefins with organic solutions of hypochlorous acid, *Amer. Chem. Soc. LA meeting*, pp. B78 (1971)
- [2] Carra, S., Santacesarla, E., et al. : Synthesis of Epichlorohydrin by Elimination of Hydrogen Chloride from Chlorohydrins. 1. Kinetic Aspects of the Process, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18, 3, pp 424-427 (1979)
- [3] Asinger, F. : *Mono-olefins; Chemistry and Technology*, Pergamon Press, pp. 538-539 (1968)
- [4] Sconce, J. S. : *Chlorine: Its Manufacture, Properties and Uses (Monograph Series (American Chemical Society), No. 154.)*, Kreiger Publishing Company, pp. 714-715 (1972)
- [5] Cotton, F. A. , Willkins G. : *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 4th ed, pp. 557 (1980)