HWAHAK KONGHAK Vol. 38, No. 6, December, 2000, pp. 900-906
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

1,1,2-Trichloroethane의 열분해 반응속도 및 메카니즘 연구

송보현 · 최영헌 · 최병석 · 박영근 · 문정우 · 이종협†

서울대학교 응용화학부
(2000년 6월 27일 접수, 2000년 8월 30일 채택)

Pyrolysis Kinetics and Mechanism of the 1,1,2-Trichloroethane

Bo-Hyun Song, Young Heon Choi, Byung-Seok Choi, Young-Guen Park, Jungwoo Moon and Jongheop Yi†

School of Chemical Engineering, Seoul National University
(Received 27 June 2000; accepted 30 August 2000)

요 약

1,1,2-Trichloroethane의 열분해 반응속도식과 생성물질의 반응경로를 규명하기 위하여 온도범위를 300-600 °C로 변화시키면서 관형반응기를 사용하여 열분해 반응연구를 수행하였다. 400 °C이상에서 열분해 반응이 현저하게 나타났으며, 600 °C에서는 완전히 열분해되는 것으로 나타났다. 주생성물은 *cis*-dichloroethene, *trans*-dichloroethene, 1,1-dichloroethene순으로 높게 나타났으며, 부생성물로서 vinyl chloride, trichloroethene이 검출되었다. 실험결과로부터 얻어진 반응물과 생성물의 분포 및 Cl 라디칼에 의한 H abstraction 이론에 근거하여 반응 네트워크를 구성하였다. 또한, pseudo-steady state 가정을 통하여 kinetics를 도출하였으며, 이를 실험결과와 비교하여, 적정성을 검토하였다.

Abstract – Pyrolysis reaction kinetics and mechanism of chlorinated hydrocarbons were investigated. As a model, 1,1,2-trichloroethane was selected. The experiment was performed at the temperature ranges of 300-600 °C in a tubular reactor. Pyrolysis of 1,1,2-trichloroethane occurred at the temperature greater than 400 °C and totally decomposed at 600 °C. *Cis*-dichloroethene, *trans*-dichloroethene, and 1,1-dichloroethene were detected as major products, while vinyl chloride and trichloroethene were formed as byproducts. A kinetics network was formulated, based on the elementary kinetics theory of H abstraction by Cl radical. In addition, pyrolysis kinetics of the 1,1,2-trichloroethane were proposed and the calculation results were compared with the experimental results.

Key words: 1,1,2-Trichloroethane, Pyrolysis, Chlorinated Hydrocarbon, Kinetics Network, Pseudo-Steady State

1. 서 론

염화탄화수소화합물은 화학적으로 안정되어 있고 반응 특성이 뛰어나기 때문에 광범위하게 이용되고 있지만, 인체에 유해할 뿐 아니라 생물학적 난분해성 물질이기 때문에 일단 물, 토양, 대기에 배출되어지면 이들 환경매체에서 분해되지 않고 장기간 체류하여 환경생태계에 피해를 미치며 오존층 파괴의 원인물질로 작용하는 것으로 알려져 있다[1].

염소성분이 포함된 PVC, PCB 및 살충제 또는 산업분야에서 대량으로 사용되고 있는 염화 유기용제의 폐기물 처리방법에 관한 문제는 2차 환경오염 유발측면에서 주목을 받고 있다[2]. 유기 염소화합물과 같은 폐기물 소각의 경우 발열량, 성상, 혼합 등 완전 연소를 위한 조건이 연료 연소보다 뒤떨어지므로 효율적인 처리를 위하여 상당히 많은 과잉공기가 주입된다. 유기염소화합물 소각시 생성될 수 있는 물질의 결합에너지는 O-CO, HO-H, H-Cl, C-Cl, Cl-Cl, N-Cl, O-Cl 순으로서 결합에너지가 강한 물질은 분해되기 어렵다[3, 4]. 따라서 CO_2와 H_2O는 열화학적으로 아주 안정되어 있어 소각 또는 연소조건의 온도에서는 일단 생성되면 다른 물질로 전환되지 않고 최종생성물로 배출된다. 그러나 HCl의 경우 약 1,100 °C이하에서는 안정된 화합물로 존재하나 1,300 °C 이상에서는 해리되어 여러 가지 복잡한 화학반응과 중간생성물질을 유도하게 된다[2].

염화탄화수소화합물의 소각처리가 산소가 풍부한 상태에서 이루어질 경우, H 이용의 제한성에 의한 수소결핍으로 HCl을 생성하지 못하고 다이옥신, 포스겐 등과 같은 유독성 oxy-chlorinated hydrocarbon의 맹독성 물질이 생성된다. 따라서 유기염소화합물류의 폐기물이 적정치 못한 조건에서 소각처리되면 처리대상 물질보다 독성이 더 강한 맹독성 물질로 전환되므로 2차, 3차 환경오염을 유발할 수 있게 된다[2, 3].

이에 비하여, 열분해 방법은 고온의 무산소 또는 빈산소 반응조건에서 유기화합물질이 분해되어 분자량이 작은 라디칼 또는 불포화탄화수소가 생성되며 이들 물질은 산소가 존재하지 않으므로 라디칼과 라디칼, 또는 라디칼과 불포화탄화수소와 결합하여 분자량이 큰 PAHs와 soot와 같은 고분자 물질을 생성한다[5]. 따라서 다이옥신, 포스겐 등의 맹독성 기체 생성과 2차, 3차 환경오염을 유발할 가능성이 매우 적다.

†E-mail: jyiecerl@snu.ac.kr

또한 열분해는 화학반응을 통하여 짧은 시간 내에 다량의 고농도 폐기물을 처리할 수 있으며, 발생되는 부산물의 양이 적다는 장점이 있다. 열분해방법을 이용한 폐기물처리에서는 처리시 생성되는 물질의 질과 양을 제어하기 위하여 CO_2, N_2와 같은 비반응성 가스를 운반가스로 주입하여 적절한 반응조건을 유지시켜야 한다. 특히 염화탄화수소를 처리할 경우 생성물질의 제어는 물론 수소첨가 반응에 의한 탈염소화반응을 촉진하기 위하여 수소가스 또는 H/C의 비가 큰 LNG와 같은 탄화수소화합물을 주입하여 기존의 방지시설로 제어가 용이한 HCl로 전환하기 위한 반응조건이 필요하며, HCl이 제거된 탈염소화된 탄화수소화합물은 연료로 재사용될 수 있다[5, 6, 8, 9].

염화탄화수소화합물의 열분해와 관련된 기존의 연구는 주로 생성물의 분포와 수율을 파악하고자 하는 처리 위주의 연구가 대부분이었으므로 본 연구에서는 염화탄화수소의 열분해 특성을 세부적으로 파악하기 위하여 분해 메카니즘과 열분해반응 속도를 이해하고자 하였다. 이를 위하여 Cl 라디칼에 의한 H abstraction이론과 열분해에 관한 기본반응을 근간으로 하는 열분해 반응경로를 모델링하였고, 분해생성물 분포에 영향을 미치는 열분해 온도와 체류시간에 따른 1,1,2-trichloroethane의 열분해 반응 실험 연구를 관형반응기를 이용하여 수행하였다. 반응속도식 모델링과 실험결과로부터 열분해 반응 변수에 따른 생성물의 정성 및 정량분석도 함께 수행하였다.

2. 실 험

2-1. 시약

1,1,2-Trichloroethane(Acros 순도 98%)을 열분해 대상시료로 선정, 사용하였다. 무색의 액체로 비점이 113 °C이며 25 °C에서 증기압이 22.49 mm Hg인 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 온도범위를 300-600 °C로 변화시키며 열분해를 수행하였다.

2-2-2. 체류시간

본 연구는 기상에서의 염화탄화수소의 열분해를 목적으로 하므로 체류시간이 중요한 영향을 미치게 된다. 열분해 과정에서 생성된 물질들은 서로 충돌에 의하여 재분해되거나 Diels-Alder 반응으로 대표되는 재중합 반응 등이 일어날 수 있다[9]. 본 실험에서는 체류시간을 변화시키기 위하여 운반가스의 유량을 변화시켰다. 운반가스의 유량을 6-30 ml/min으로 변화시켰을 때 반응물의 농도는 0.0015-0.0060이며 체류시간은 11-55초였다.

2-3. 실험장치 및 실험방법

1,1,2-Trichloroethane의 열분해 반응을 수행하기 위하여 Fig. 1과 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 운반가스인 N_2를 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), GC-FID(DS-6200, Donam Instrument)로 분석하였다.

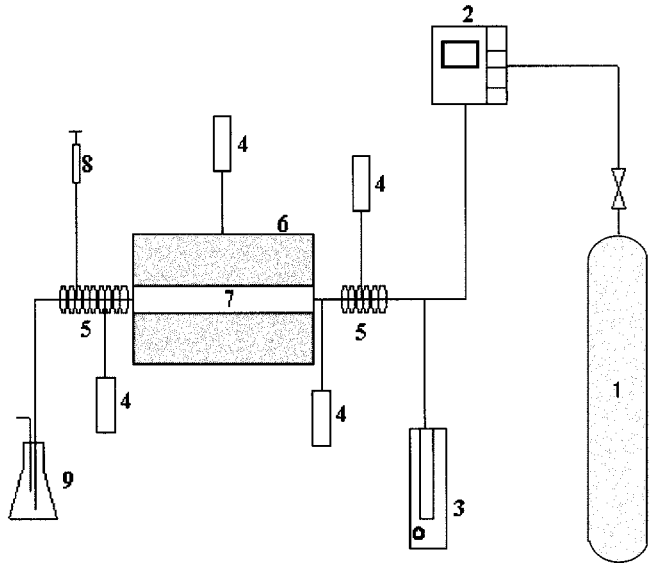

Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis apparatus.

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

3. 결과 및 고찰

3-1. 1,1,2-Trichloroethane의 열분해 생성물의 분포

1,1,2-Trichloroethane을 대기압하의 온도범위 300-600 °C에서 열분해 실험을 수행한 결과로서 GC/MS chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. 주생성물로서 *cis*-dichloroethene, *trans*-dichloroethene, 1,1-dichloroethene과 부생성물로 vinyl chloride와 trichloroethene이 검출되었다. Fig. 3에는 반응생성물의 반응온도의 변화에 따른 수율의 변화를 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 400 °C이상에서 비로소 현저한 반응을 보였으며, 500 °C 근처에서는 95%이상의 분해율을 보였고, 600 °C 근처에서는 반응물이 완전히 분해되는 결과를 나타내었다. Fig. 4와 5에는 반응이 급격히 진행되는 500 °C와 600 °C에서의 반응시간에 따른 수율의 변화를 나타내었다. 3가지 dichloroethene 이성질체가 온도와 반응시간이 증가함에 따라 생성속도가 빠르게 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3에서 온도범위 400-500 °C에서 수율이 8배 이상으로 급격히 증가하였으나, 반응온도 500 °C이상에서는 반응물이 완전히 분해되는 600 °C까지 불과 6% 정도의 수율의 증가만을 보이고 있는데, 이러한 경향은 Fig. 4와 5의 반응시간에 따른 수율의 변화에서도 나타난다. 즉, 반응시간에 따라 수율이 단조증가를 나타내지만, 반응시간 11초까지는 급격한 수율의 증가를 보이다가 반응시간이 더 증가하면 수율의 증가는 그다지 크지 않은 결과를 보여주었다. 주생성물의 분포 특징 중 가장 주목할만한 점은 3가지 dichloroethene 이성질체의 수율이 큰 차이를 보이고 있으며, 400 °C에서 500 °C로 온도가 증가할수록 그 차이가 증가하다가 500 °C이상의 열분해 온도에서는 큰 차이를 나타내지 않는다는 것이다. 주생성물 중에서는 *cis*-dichloroethene의 수율이 가장 크게 나타났으며, *trans*-dichloroethene, 1,1-dichloroethene의 순으로 수율 차이를 나타내었다.

3-2. 1,1,2-Trichloroethane의 열분해 반응 네트워크 구축

열분해 반응은 일반적으로 라디칼 반응으로 알려져 있다. 즉, 개시단

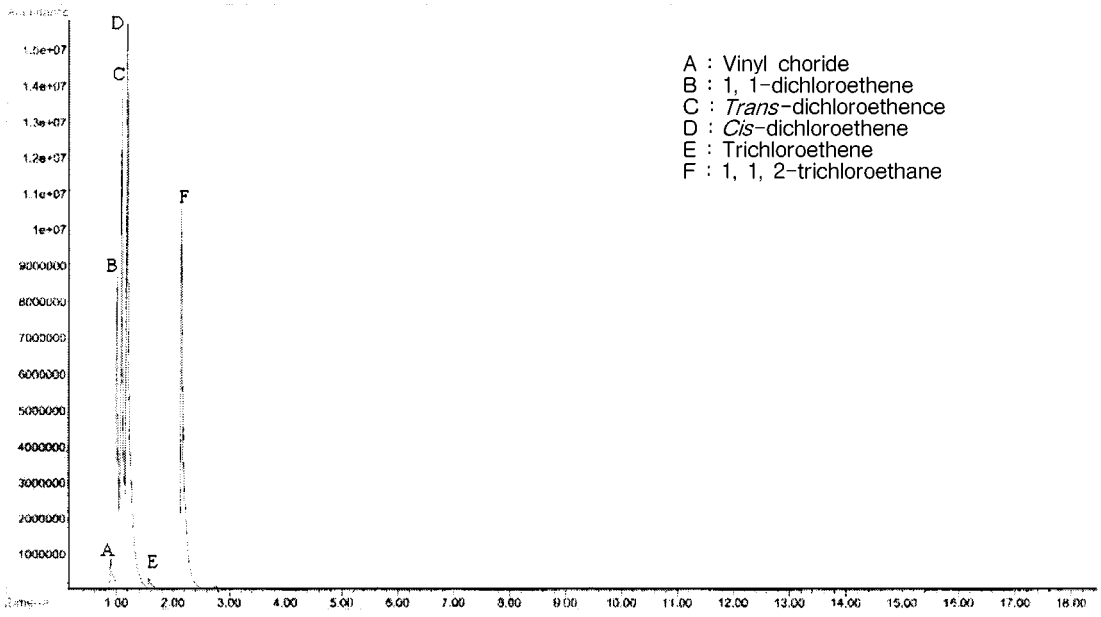

Fig. 2. Typical GC/MS spectrum of pyrolysis of 1,1,2-trichloroethane at 500 °C(Residence time: 9 sec).

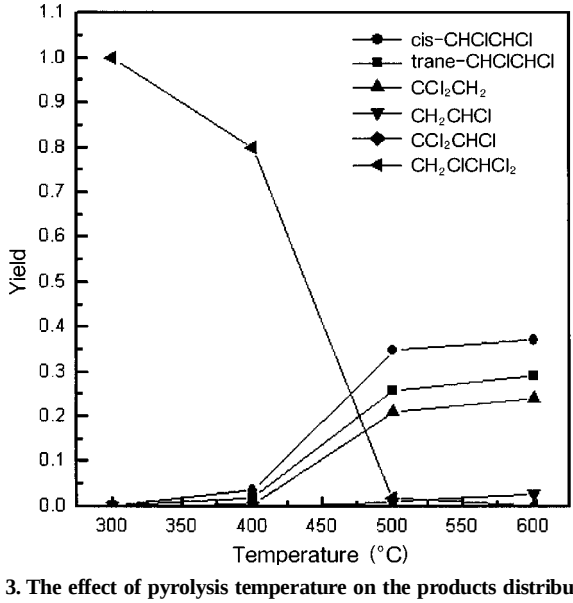

Fig. 3. The effect of pyrolysis temperature on the products distribution form pyrolysis of 1,1,2-trichloroethane(Residence time: 11 sec).

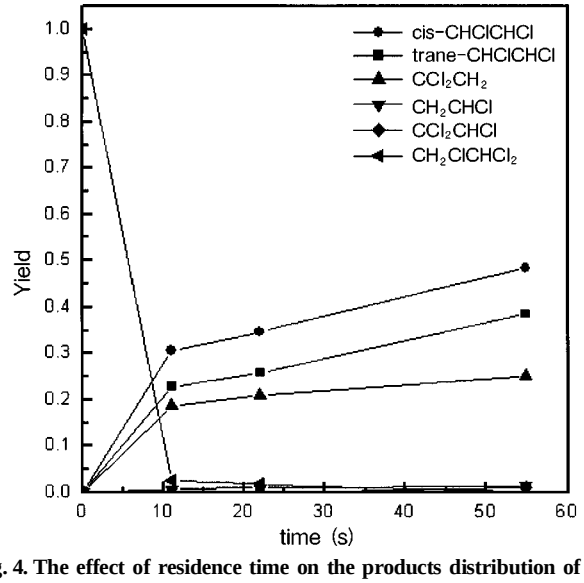

Fig. 4. The effect of residence time on the products distribution of pyrolysis of 1,1,2-trichloroethane at 500 °C.

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 반응속도 인자를 나타내었다. 즉, 활성화 에너지의 크기를 기준으로 고려하면, Cl이 해리되는 반응이 H가 해리되는 반응에 비하여 우세하다. 그 예로서, ethylene dichloride 열분해로가 조업되는 800 K 미만의 온도에서는 Cl 라디칼의 생성 속도가 H 라디칼의 생성속도에 비해 약 100배 이상 높게 나타난다[10]. 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 1,1,2-trichloroethane의 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[10].

전파반응은 H abstraction으로 이루어지는 반응과 고분자 중합 반응 또는 Diels-Alder 반응에 의한 분자 성장의 3가지로 해석할 수 있다[11]. 본 연구에서는 앞서 GC/MS결과에서 제시된 바와 같이 주요생성물로서 dichloroethene이성질체와 부생성물인 vinyl chloride와 trichloroethene이 검출되었으므로 이들 물질을 기본으로 하여 H abstraction에 의한 반응생성경로를 포괄하는 반응 kinetic네트워크를 구성하였다.

1,1,2-Trichloroethane의 분해반응에서 가장 주요한 반응은 HCl이 생성되면서 3가지 dichloroethene이성질체를 형성하는 반응이다. 이 반응은 1,1,2-trichloroethane으로부터 Cl이 해리되는 반응으로부터 개시된다. 1,1,2-Trichloroethane의 경우 Cl이 ethane의 두 탄소에 모두 결합되어 있으므로 두 가지 라디칼 이성질체를 형성할 수 있다.

$$CH_2ClCHCl_2 = CH_2ClCHCl\cdot + Cl\cdot \quad (1)$$

$$CH_2ClCHCl_2 = CH_2CHCl_2\cdot + Cl\cdot \quad (2)$$

위와 같은 반응을 거치면서 생성된 Cl 라디칼은 원래의 1,1,2-trichlo-

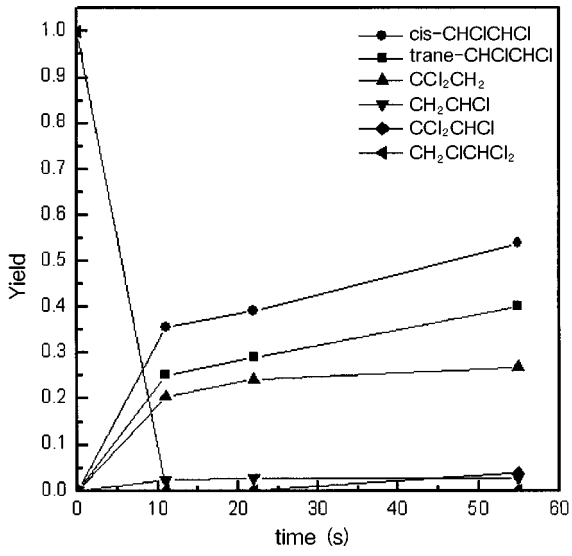

Fig. 5. The effect of residence time on the products distribution of pyrolysis of 1,1,2-trichloroethane at 600 ºC.

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

Reactions	A	E_a(cal/mol)	Ref.
$CH_3CCl_3 \rightarrow CH_3CCl_2\cdot + Cl\cdot$	1.1×10^{16}	68300	[13]
$CH_3CCl_3 \rightarrow CH_2CCl_3\cdot + H\cdot$	1.3×10^{16}	92900	[13]

$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

roethane과 반응을 하여 H abstraction을 유도하게 된다.

$$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CH_2ClCCl_2\cdot + HCl \quad (3)$$
$$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CHClCHCl_2\cdot + HCl \quad (4)$$

이렇게 형성된 라디칼은 다시 Cl이 해리되는 과정을 거치면서 3가지 dichloroethene이성질체가 생성된다.

$$CH_2ClCCl_2\cdot = CCl_2CH_2 + Cl\cdot \quad (5)$$
$$CHClCHCl_2\cdot = cis\text{-}CHClCHCl + Cl\cdot \quad (6)$$
$$CHClCHCl_2\cdot = trans\text{-}CHClCHCl + Cl\cdot \quad (7)$$

그리고 3가지 dichloroethene 이성질체와 Cl라디칼 간의 반응을 통하여 $C_2HCl_2\cdot$를 형성한다.

$$CCl_2CH_2 + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl \quad (8)$$
$$cis\text{-}CHClCHCl + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl \quad (9)$$
$$trans\text{-}CHClCHCl + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl \quad (10)$$

또한, 반응 (1)과 (2)로부터 생성된 두 라디칼은 다시 Cl이 해리되는 과정을 거쳐 vinyl chloride를 형성하게 된다.

$$CH_2ClCHCl\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot \quad (11)$$
$$CH_2CHCl_2\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot \quad (12)$$

이렇게 생성된 vinyl chloride는 $C_2HCl_2\cdot$와 반응하여 trichloroethene을 생성한다.

$$C_2HCl_2\cdot + CH_2CHCl = CCl_2CHCl + C_2H_3\cdot \quad (13)$$

이와 같이 반복되는 개시반응과 전파반응을 거친 후, 종결반응을 통하여 반응이 종결되게 되는데 크게 3가지로 분류될 수 있다.

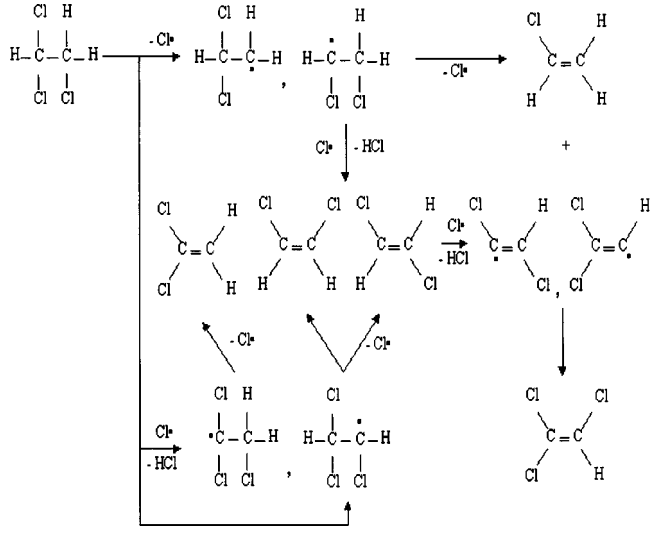

Fig. 6. Proposed reaction network for pyrolysis of 1,1,2-trichloroethane.

$$Cl\cdot + Cl\cdot = Cl_2 \quad (14)$$
$$R\cdot + R\cdot{}' = R\text{-}R' \quad (15)$$
$$R\cdot + Cl\cdot = RCl \quad (16)$$

Cl·에 비하여 R·의 농도가 훨씬 크기 때문에 (14)의 종결반응보다는 (15), (16)의 종결반응이 큰 비중을 차지하게 된다[10].

위에 서술된 반응메카니즘을 요약하여 도시하면 Fig. 6과 같다. 따라서, Fig. 6에 제시된 반응경로를 바탕으로 하여 7가지의 분자화합물과 7가지의 라디칼의 총 14개의 물질이 관여하는 14개의 기본반응속도식을 구성하였다.

3-3. Pseudo-Steady State 계산

반응네트워크를 기초로 하여 생성물들의 생성속도를 예측하였다. 여러 단계를 거쳐 반응이 일어나는 메카니즘에 참여하고 있는 모든 화학종을 고려하여 해를 구하는 것은 수학적으로 매우 복잡하다. 본 연구에서는 반응의 중간생성물(intermediate), 여기에서는 라디칼에 대하여 pseudo-steady state를 가정하여 해를 구하였다. 즉,

$$\frac{d[radical]}{dt} \approx 0 \quad (17)$$

와 같으며 $CHCl_2CH_2\cdot$, $CH_2ClCHCl\cdot$, $CH_2ClCCl_2\cdot$, $CHClCHCl_2\cdot$, $Cl\cdot$, $C_2HCl_2\cdot$, $C_2H_3\cdot$의 7가지 라디칼에 대하여 pseudo-steady state를 가정하여 계산을 수행하였으며 이 결과로부터 반응생성물에 대한 속도식은 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\frac{d[CH_2ClCHCl_2]}{dt} = -(k_1+k_2)[CH_2ClCHCl_2]\left(1+\frac{2(k_3+k_4)[CH_2ClCHCl_2]}{k_8[CCl_2CH_2]+k_9[cis-CHClCHl]+k_{10}[trans-CHClCHl]}\right) \quad (18)$$

$$\frac{d[trans-CHClCHCl]}{dt} = \left(\frac{k_4k_7}{k_6+k_7}-2k_{10}[trans-CHClCHCl]\right)\left(\frac{(k_1+k_2)[CH_2ClCHCl_2]^2}{k_8[CCl_2CH_2]+k_9[cis-CHClCHl]+k_{10}[trans-CHClCHCl]}\right) \quad (19)$$

$$\frac{d[cis-CHClCHCl]}{dt} = \left(\frac{k_4k_6}{k_6+k_7}-2k_{10}[cis-CHClCHCl]\right)\left(\frac{(k_1+k_2)[CH_2ClCHCl_2]^2}{k_8[CCl_2CH_2]+k_9[cis-CHClCHCl]+k_{10}[trans-CHClCHCl]}\right) \quad (20)$$

Table 2. Reaction kinetics for pseudo-steady state calculations

Rxn. no.	Reactions	A	E_a(cal/mol)	Ref.
1	$CH_2ClCHCl_2 = CHCl_2CH_2\cdot + Cl\cdot$	1.00×10^{13}	77000	[14]
2	$CH_2ClCHCl_2 = CH_2ClCHCl\cdot + Cl\cdot$	1.00×10^{13}	77000	[14]
3	$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CH_2ClCCl_2\cdot + HCl$	1.00×10^{13}	460	[12]
4	$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CHCl_2CHCl\cdot + HCl$	1.00×10^{13}	460	[12]
5	$CH_2ClCCl_2\cdot = CCl_2CH_2 + Cl\cdot$	1.00×10^{14}	25900	[12]
6	$CHCl_2CHCl\cdot = cis$-$CHClCHCl + Cl\cdot$	1.00×10^{14}	21100	[12]
7	$CHCl_2CHCl\cdot = trans$-$CHClCHCl + Cl\cdot$	1.00×10^{14}	21600	[12]
8	$CCl_2CH_2 + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl$	1.00×10^{13}	1390	[15]
9	cis-$CHClCHCl + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl$	1.00×10^{13}	1960	[12]
10	$trans$-$CHClCHCl + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl$	1.00×10^{13}	1510	[12]
11	$CHCl_2CH_2\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot$	3.70×10^{14}	19600	[14]
12	$CH_2ClCHCl\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot$	1.58×10^{13}	20600	[14]
13	$CH_2CHCl + C_2HCl_2\cdot = CCl_2CHCl + C_2H_3\cdot$	1.00×10^{16}	14233	[15]
14	$CH_2CHCl + CH_2ClCHCl_2 = CH_2ClCHCl\cdot + CHCl_2CH_2\cdot$	3.00×10^{14}	61000	[12]

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{d[CCl_2CH_2]}{dt} = \frac{(k_1+k_2)(k_5[CH_2ClCHCl_2]^2 - 2k_8[CCl_2CH_2])[CH_2ClCHCl_2]}{k_8[CCl_2CH_2]+k_9[cis-CHClCHCl]+k_{10}[trans-CHClCHCl]} \quad (21)$$

$$\frac{d[CH_2CHCl]}{dt} = (k_1+k_2)[CH_2ClCHCl_2] - k_{14}[CH_2CHCl][CH_2ClCHCl_2] \quad (22)$$

$$\frac{d[CCl_2CHCl]}{dt} = 2(k_1+k_2)[CH_2ClCHCl_2]\left(1-\frac{k_{14}[CCl_2CHCl]}{k_8[CCl_2CH_2]+k_9[cis-CHClCHCl]+k_{10}[trans-CHClCHCl]}\right) \quad (23)$$

본 반응계산에 사용된 반응식과 속도 상수가 Table 2에 정리되어 있으며 이를 이용하여 반응물 및 생성물의 농도를 시간의 변화에 따라 도시한 결과가 Fig. 7과 8에 제시되어 있다. Fig. 7과 8은 각각 500 °C와 600 °C에서의 계산결과를 나타낸 것이며, 그림에서 보는 바와 같이

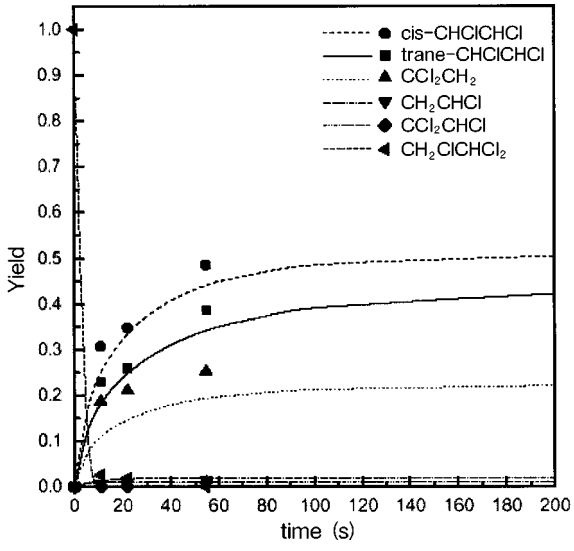

Fig. 7. Comparison of pseudo-steady state calculations and experimental results at the temperature of 500 °C. The lines represent results from calculation and symbols represent experimental results.

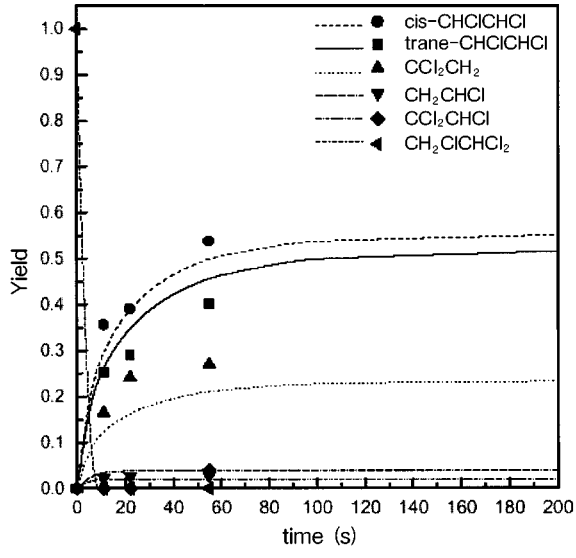

Fig. 8. Comparison of pseudo-steady state calculations and experimental results at the temperature of 600 °C. The lines represent results from calculation and symbols represent experimental results.

계산 결과는 실험결과와 잘 일치하였다. 500 °C에서는 모든 분해생성물에 대하여 실험값보다 낮게 예측되었으나 600 °C에서는 *trans*-dichloroethene에 대해서만 실험값보다 높게 예측되었다. 이러한 오차의 원인으로서는 반응기 표면에 생성된 코크생성으로 예측된다. 코크생성 메커니즘과 kinetics에 대한 자세한 연구가 현재 진행중이다.

이러한 결과와 앞서 제시한 반응네트워크를 기초로 하여 3가지 dichloroethene 이성질체의 수율의 차이가 크게 생기는 원인을 다음과 같이 살펴 볼 수 있다. 먼저, *cis*-dichloroethene 및 *trans*-dichloroethene과 1,1-dichloroethene의 수율이 상당히 큰 차이를 보이는 것은 dichloroethene이 생성되는 반응과 dichloroethene이 Cl 라디칼과 반응하여 다른 라디칼로 전환되는 반응을 통하여 해석할 수 있다. Cl 라디칼이 해리되어 dichloroethene이 생성되는 반응식 속도인자들이 Table 3에 제시되어 있다. 표에 나타난 1,1-dichloroethene이 생성되는 반응 (5)는 *cis*-, *trans*-dichloroethene이 생성되는 반응 (6), (7)에 비하여 지수앞인자는 동일하나 활성화에너지에 있어서 비교적 큰 차이를 보이고 있으므로 1,1-dichloroethene의 생성이 *cis*-, *trans*-dichloroethene의 생성보다는 어렵다.

Table 3. Reaction kinetics of formation of 3 dichloroethene isomers

Reactions	A	E_a(cal/mol)	Ref.
$CH_2ClCCl_2\cdot = CCl_2CH_2 + Cl\cdot$	1.00×10^{14}	25900	[12]
$CHCl_2CHCl\cdot = cis$-CHClCHCl + Cl·	1.00×10^{14}	21100	[12]
$CHCl_2CHCl\cdot = trans$-CHClCHCl + Cl·	1.00×10^{14}	21600	[12]

$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

Table 4. Reaction kinetics of reaction 3 dichloroethene isomers and Cl·

Reactions	A	E_a(cal/mol)	Ref.
$CCl_2CH_2 + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl$	1.00×10^{13}	1390	[15]
cis-CHClCHCl + Cl· = $C_2HCl_2\cdot$ + HCl	1.00×10^{13}	1960	[12]
trans-CHClCHCl + Cl· = $C_2HCl_2\cdot$ + HCl	1.00×10^{13}	1510	[12]

$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

$CH_2ClCCl_2\cdot = CCl_2CH_2 + Cl\cdot$ (5)
$CHCl_2CHCl\cdot = cis$-CHClCHCl + Cl· (6)
$CHCl_2CHCl\cdot = trans$-CHClCHCl + Cl· (7)

그리고 Table 4에는 이들 3가지 dichloroethene 이성질체가 Cl라디칼과 반응하여 H를 잃고 라디칼과 HCl로 전환되는 반응 (8), (9), (10)에 대한 반응속도인자가 제시되어 있다. 표에 제시된 바와 같이 1,1-dichloroethene이 Cl 라디칼의 공격을 받아 HCl을 생성하면서 또 다른 라디칼로 변하는 반응의 활성화에너지가 가장 낮음을 볼 수 있다. 이는 1,1-dichloroethene의 경우 해리되는 H가 비교적 크기가 큰 Cl이 결합되어 있지 않은 탄소에 결합되어 있기 때문에 Cl이 탄소에 모두 결합되어 있는 *cis*-, *trans*-dichloroethene보다는 Cl 라디칼에 의하여 공격받기가 쉽기 때문인 것으로 고려된다.

$CCl_2CH_2 + Cl\cdot = C_2HCl_2\cdot + HCl$ (8)
cis-CHClCHCl + Cl· = $C_2HCl_2\cdot$ + HCl (9)
trans-CHClCHCl + Cl· = $C_2HCl_2\cdot$ + HCl (10)

따라서 1,1-dichloroethene은 *cis*-dichloroethene나 *trans*-dichloroethene에 비하여 생성에 관한 속도론적 측면에서는 불리하고 분해가 용이하므로 이 물질의 수율이 상대적으로 낮게 나타난 것으로 고려된다.

그리고 Fig. 3에서 반응온도 500 °C이상에서 dichloroethene의 수율의 증가속도가 감소하는 이유는 첫째, 1,1,2-trichloroethane의 95%이상이 분해되어 dichloroethene을 형성할 수 있는 라디칼의 생성속도가 감소되기 때문이며, 둘째, 500 °C이상에서 vinyl chloride의 수율이 증가하기 때문이라고 고려된다. 이 반응의 속도인자는 Table 5에 나타내었다. 즉, 500 °C이상에서는 vinyl chloride가 생성되는 반응 (11), (12)이 중요한 역할을 하게 된다.

Table 5. Reaction kinetics of initiation reactions and formation of vinyl chloride

Reactions	A	E_a(cal/mol)	Ref.
$CH_2ClCHCl_2 = CHCl_2CH_2\cdot + Cl\cdot$	1.00×10^{13}	77000	[14]
$CH_2ClCHCl_2 = CH_2ClCHCl\cdot + Cl\cdot$	1.00×10^{13}	77000	[14]
$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CH_2ClCCl_2\cdot + HCl$	1.00×10^{13}	460	[12]
$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CHCl_2CHCl\cdot + HCl$	1.00×10^{14}	460	[12]
$CHCl_2CH_2\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot$	3.70×10^{14}	19600	[14]
$CH_2ClCHCl\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot$	1.58×10^{13}	20600	[14]

$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

$CH_2ClCHCl\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot$ (11)
$CH_2CHCl_2\cdot = CH_2CHCl + Cl\cdot$ (12)

Vinyl chloride를 생성하는데 필요한 라디칼은 반응 (1), (2)로부터 생성되게 되는데, 이럴 경우 dichloroethene을 생성하기 위하여 필요한 라디칼을 생성하게 되는 반응 (3), (4)와 경쟁의 관계에 있게 된다. 따라서 dichloroethene이성질체의 온도에 따른 수율의 증가속도가 감소하게 된다고 해석할 수 있다.

$CH_2ClCHCl_2 = CHCl_2CH_2\cdot + Cl\cdot$ (1)
$CH_2ClCHCl_2 = CH_2ClCHCl\cdot + Cl\cdot$ (2)
$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CH_2ClCCl_2\cdot + HCl$ (3)
$CH_2ClCHCl_2 + Cl\cdot = CHClCHCl_2\cdot + HCl$ (4)

4. 결 론

염화탄화수소의 실험실 규모의 처리 방법으로서의 열분해 특성을 알아보기 위하여 1,1,2-trichloroethane을 대상물질로 하여 장치를 구성한 후, 온도범위 300-600 °C에서 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 반응생성물의 분포를 GC/MS와 GC-FID를 이용하여 정성적, 정량적으로 분석하였고 이를 바탕으로 열분해 반응 네트워크와 속도론식을 유도하였다.

1,1,2-Trichloroethane은 반응온도 400 °C이상에서 현저한 반응을 보였으며, 500 °C근처에서는 95%의 분해율을 보였고, 600 °C 근처에서는 완전히 분해되었다. 분해생성물로서는 *cis*-dichloroethene, *trans*-dichloroethene, 1,1-dichloroethene이 주생성물로 검출되었고, vinyl chloride, trichloroethene이 부생성물로 검출되었다. 이들 반응생성물을 기초로 하여 이론적인 반응메카니즘을 제시하였고, 반응네트워크를 구축하였다. 생성물의 생성속도를 알아보기 위하여 반응메카니즘과 반응네트워크를 기초로 하여 pseudo-steady state를 가정하여 계산한 결과, 실험결과를 잘 예측하는 것으로 나타났다. 이 결과를 바탕으로 하였을 때, 주 생성물의 분포가 *cis*-dichloroethene, *trans*-dichloroethene, 1,1-dichloroethene 순으로 나타나는 이유를 분석한 결과, 첫째 3가지 dichloroethene이 생성되는 반응경로에서의 활성화에너지의 차이가 큰 것에 기인하며, 둘째, 3가지 dichloroethene이 반응의 중간물질(intermediate)을 형성하는 과정에서의 입체 장애(steric hindrance)가 원인이 되는 것으로 고려된다. 이러한 연구결과는 염화탄화수소의 열분해 공정의 설계 및 최적화를 위한 중요한 기초자료로 활용될 수 있다.

감 사

본 연구는 한국생산기술연구원이 지원하는 민군겸용기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

A : pre-exponential factor [consistent unit]
E_a : activation energy for the reaction [cal/mol]
k : reaction rate constant [consistent unit]
R : gas constant (8.314)[J/K·mol]
R·, R·' : hydrocarbon radical
T : absolute temperature [K]

참고문헌

1. Pausteinbach. D. J.: "The Risk Assessment of Environmental and Human Health Hazards," John Willey & Sons, New York(1990).

2. Won, Y. S.: *J. of KSEE*, **15**(3), 527(1993).
3. Chuang, S. C. and Bozzelli, J. W.: *Environ. Sci. & Tech*., **20**, 568 (1986).
4. Chuang, S. C. and Bozzelli, J. W.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des.*, **20**, 317(1986).
5. Won, Y. S. Lim, J. S. and Choi, S. P.: *J. of KSEE*, **18**(12), 1(1996).
6. Tsang, W.: *Combust. Sci. & Tech*., **74**, 99(1990).
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. Tamamura, S., Murakami, K. and Kuwazoe, H. J.: *J. Appl. Polym. Sci*., **33**, 1122(1987).
10. Yi, J. H., Choi, B. S., Lee, S. W., Oh, J. S. and Yi, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 296(2000).
11. Benson, S. W.: *International Journal of Chemical Kinetics*, **21**, 233 (1989).
12. Fessenden, R. J.: "Organic Chemistry," 5th ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA(1993).
13. McMurry, J.: "Organic Chemistry," 3rd ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA(1992).
14. Jimmy, J. S. and Rodney, O. F.: *Ind. Eng. Chem. Res*., **38**, 4200(1999).
15. Won, Y. S.: *J. of KSEE*, **15**(5), 527(1993).
16. Kerr, J. A. and Moss, S. J.: "Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reaction," CRC Press lnc.(1981).
17. Sankaram, B. K. and Selim, M. S.: *Ind. Eng. Chem. Res*., **27**, 1163(1988).