

수소 반응분위기에서 Chloroethylene 열분해 반응경로 특성

원 양 수[†]

영남대학교 환경공학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2010년 12월 13일 접수, 2011년 1월 3일 채택)

Pyrolytic Reaction Pathway of Chloroethylene in Hydrogen Reaction Atmosphere

Yang-Soo Won[†]

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea
(Received 13 December 2010; accepted 3 January 2011)

요 약

염화탄화수소의 고온열분해 반응에서 생성물 반응경로 특성을 파악하기 위해 H₂ 반응분위기에서 1,1-dichloroethylene(CH₂CCl₂) 열분해반응 실험을 수행하였다. 열분해반응 실험은 등온관형반응기를 이용하여 반응온도 650~900 °C, 반응시간 0.3~2.0초에서 진행하였으며, 반응물 mole 비율은 전체 실험에서 CH₂CCl₂:H₂ = 4:96 일정하게 유지하였다. 반응물 CH₂CCl₂가 완전분해온도는(분해율 99% 이상) 825 °C(반응시간 1초 기준)였으며, H₂ 반응분위기에서 CH₂CCl₂ 주요 분해반응경로는 H원자 추출 및 첨가교체치환 연쇄반응으로 파악되었다. CH₂CCl₂가 46% 분해되는 700 °C에서 1차 생성물로 CH₂CHCl가 28%로 가장 높은 농도로 검출되었다. 775 °C 이상에서는 탈염소화된 C₂H₄가 2차 생성물로 가장 많이 생성되었으며, 반응온도가 증가할수록 염소 원자수가 작은 화합물이 생성되었으며 이들 화합물은 열화학적으로 안정된 물질이다. 825 °C 이상의 고온반응영역에서 탈염소반응의 부산물인 HCl과 C₂H₄, C₂H₆, CH₄, C₂H₂ 등과 같은 열화학적으로 안정된 탄화수소가 주요 생성물로 검출되었다. 본 연구에서 고찰된 반응계에서 분해와 생성물분포 특성을 고려하고 열화학이론 및 반응속도론을 기초로 주요 반응경로를 제시하였다.

Abstract – The pyrolytic reaction of 1,1-dichloroethylene(CH₂CCl₂) has been conducted to investigate thermal decomposition of chlorocarbon and product formation pathways under hydrogen reaction environment. The reactions were studied in a isothermal tubular flow reactor at 1 atm total pressure in the temperature range 650~900 °C with reaction times of 0.3~2.0 sec. A constant feed molar ratio CH₂CCl₂:H₂ of 4:96 was maintained through the whole experiments. Complete decay(99%) of the parent reagent, CH₂CCl₂ was observed at temperature near 825 °C with 1 sec. reaction time. The important decay of CH₂CCl₂ under hydrogen reaction environment resulted from H atom cyclic chain reaction by abstraction and addition displacement. The highest concentration (28%) of CH₂HCl as the primary product was observed at temperature 700 °C, where up to 46% decay of CH₂CCl₂ was occurred. The secondary product, C₂H₄ as main product was detected at temperature above 775 °C. The one less chlorinated ethylene than parent increase with temperature rise subsequently. The HCl and dechlorinated hydrocarbons such as C₂H₄, C₂H₆, CH₄ and C₂H₂ were the main products observed at above 825 °C. The important decay of CH₂CCl₂ resulted from H atom cyclic chain reaction by abstraction and addition displacement. The important pyrolytic reaction pathways to describe the features of reagent decay and intermediate product distributions, based upon thermochemical and kinetic principles, were suggested.

Key words: Chloroethylene, Pyrolytic Reaction, Thermal Decomposition, Reaction Pathway, Hydrogen Reaction Atmosphere

1. 서 론

염화탄화수소(chlorinated hydrocarbon: CHC)는 화학공업, 제약 및 전자산업 등에서 다양한 용도로 사용되고 있는 화학물질이다. 특히 화학공업에서는 플라스틱, 염료, 약품, 왁스, 고무, 세정 등의 공

정에서 널리 사용되고 있는 대표적인 유기용제이다[1]. 이러한 염화탄화수소는 인체에 유해한 발암물질로 알려져 있으며 공기 중에서는 화학적으로 안정되어 있고, 물과 토양에서는 생물학적 난분해성 물질로 환경매체에 누출되면 오랜 기간 존재함으로써 인체 및 환경 생태계에 큰 피해를 미친다. 이들 물질은 각종 생산공정에서 사용된 후 폐기된 휘발성 염화탄화수소 중 60% 정도가 부적절하게 관리되어 대기오염을 일으킬 뿐 아니라 대기권 상층부로 확산된 후 성층권에 도달되어 염화불화탄소화합물(chlorofluorocarbon: CFC)과

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yswon@yu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

함께 오존층을 파괴하는 주요 원인물질이다[2,3]. 이들 물질은 생물학적 난분해성 물질일뿐만 아니라 인체에는 발암물질로 알려져 폐기물관리법에서는 지정(유해) 폐기물로 구분되어 엄격하게 관리/처분토록 규정하고 있으며 염화탄화수소계열 폐유기용제는 고온소각(1,100 °C 이상)으로 처리하도록 규정하고 있다[4]. 이론적으로 염화탄화수소 소각처리 방법은 열화학적으로 안정하고 무해한 CO₂, H₂O와 기존의 방지시설로 용이하게 처리할 수 있는 HCl로 전환되며, 열분해 처리방법은 무산소 상태에서 적정 반응조건을 유지시키면 탈염소 과정을 거쳐 연료로 사용 가능한 탄화수소로 전환시킬 수 있다[5]. 그러나 염화유기화합물은 화학적 구조와 염화정도(degree of chlorination), 반응조건 및 운반가스 종류와 조성 등에 따라 열적 안정성, 생성물 종류와 양이 크게 달라진다[6-8].

염화탄화수소 소각처리시 생성될 수 있는 물질의 원자-원자간 결합에너지가 큰 순서로 나열하면 O-CO, HO-H, H-Cl, C-H, C-Cl, Cl-Cl, N-Cl, O-Cl이며 원자간 결합에너지가 큰 결합일수록 열(에너지)에 의해 원자-원자간 결합이 분해되기 어렵다[9]. 따라서 CO₂와 H₂O는 열화학적으로 안정되어 있어 일단 생성되면 고온의 소각온도에서도 다른 물질로 전환되지 않고 최종생성물로 배출된다. 염화탄화수소 분해시 생성되는 부산물 HCl 역시 원자간 결합에너지가 커 고온 소각온도 1,200 °C 부근에서도 분해되지 않고 대부분 HCl로 배출된다[10]. 염화탄화수소 열분해 방법에서 H₂, CH₄, LNG와 같이 수소 성분이 많은 물질과 혼합되어 있을 경우 Cl 원자는 HCl로 전환이 쉬우나, 소각처리 방법은 완전연소를 위해 산소가 충분한 상태에서 이루어지므로, 연료에 포함된 수소가 산소와 먼저 반응하여 H₂O를 생성하므로 수소이용의 제한성 때문에 C/O/Cl로 구성된 oxy-chlorinated carbon 형태의 중간생성물로 전환된다[11,12]. 따라서 염화탄화수소 반응기구 특성을 고려하지 않은 조건에서 처리될 경우 염소가 포함된 dioxin, phosgene, polychlorinated biphenyl (PCB) 등과 같이 처리 대상 물질보다 오히려 독성이 더 강한 맹독성 물질로 전환되어 심각한 환경오염을 초래한다[6,11]. 그러므로 유해폐기물 처리시 환경오염방지를 위해 처리코자 하는 대상 폐기물 분해는 물론 분해 후 어떤 물질로 전환되는가가 더 중요한 관심이 된다.

본 연구에서는 염화탄화수소를 효과적으로 안전하게 처리하기 위해 과잉수소 반응분위기에서 CH₂CCl₂ 고온열분해 실험결과와 열화학이론 및 반응속도론을 기초로 염화탄화수소 화합물 분해 및 생성물 주요 반응경로 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

열분해 반응조건 하에서 CH₂CCl₂ 분해반응 특성을 고찰하기 위해 H₂ 가스를 분위기(운반) 가스로 하여 반응온도 650~900 °C, 반응시간 0.3~2.0초 조건에서 관형반응기를 이용하여 Fig. 1의 실험장치로 실험을 수행하였으며 실험방법을 요약하면 다음과 같다.

반응기에 주입되는 CH₂CCl₂ 농도조절은 0 °C ice bath에 위치한 2개의 impinger 내에 액체 CH₂CCl₂를 주입한 후 H₂를 통과시켜 일정 농도의 CH₂CCl₂가 휘발되면 다른 유로의 H₂ 가스를 주입 희석시켜 반응물 CH₂CCl₂ 농도가 전체 실험에서 mole 분율 4%로 유지되도록 하였다. 반응물의 반응시간 조절은 유효반응기 부피와 반응기 온도를 고려하여 impinger에 주입되는 H₂ 가스와 희석용 H₂ 가스유량을 동시에 조정하여 반응물 CH₂CCl₂가 특정 반응(체류) 시간이 되도록 조절하였다. 반응기는 내경 8 mm 석영관을 사용하였

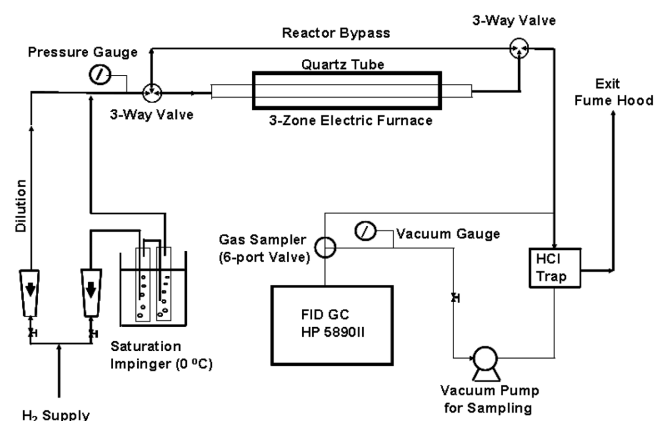


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

으며, 관형반응기 내 온도를 등온으로 유지하기 위해 각각 독립적으로 온도가 조절되는 three zone tubular furnace를 사용하였다. 반응기내 실제 온도는 K-type 열전대를 사용하여 3 cm 간격으로 측정하였으며, 실제온도가 설정온도와 ± 3 °C 이내로 유지되는 등온반응기 길이가로 전체 80%에 해당되는 길이로써 이를 유효반응기로 하였다.

Fig. 1 실험장치에서 by-pass 유로를 통하여 배출되는 가스는 on-line gas sampler를 사용하여 분석시료를 채취하고 GC-FID(HP 5890)로 분석하였다. 열분해반응 생성물 농도는 3-way valve를 이용하여 유로를 변경시켜 반응기에 시료를 주입하여 반응시킨 후 반응기에서 배출되는 가스를 on-line gas sampler로 채취하여 분석하였다.

분석을 위한 GC 분리관 충전제로는 1% AT-1000 Graphac GB를 사용하였으며 분리관 길이는 1.5 m, 외경 1/8 inch stainless steel tube를 사용하였다. 배출가스 중 HCl 농도분석은 페놀프탈레인 지시약으로 발색된 0.01 N-NaOH 용액을 2개 impinger에 주입한 후 배출가스를 impinger에 통과시켜 첫 번째 impinger 내의 NaOH 용액의 색깔이 변하면 2개의 impinger 내의 용액을 혼합한 후 0.01 N-HCl로 중화 역적정하여 impinger에 통과된 유량과 역적정량으로 배출가스 중 HCl 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CH₂CCl₂/H₂ 반응계에서 생성물분포 특성

Fig. 2에는 고온열분해 H₂가스 반응분위기에서 반응온도(반응시간 1초 기준)에 따른 CH₂CCl₂ 분해 및 주요생성물 분포를 반응물(CH₂CCl₂) 탄소원자 기준 생성물 탄소원자 분율(C/[C]₀)로 나타내었으며, HCl은 반응물(CH₂CCl₂) 염소원자 기준 HCl 분율(HCl/[Cl]₀)로 나타내었다. Fig. 2에 나타나 있는바 같이 CH₂CCl₂ 분해는 650 °C에서 분해되기 시작하여 700 °C 부근에서 급격한 열분해가 일어나, 825 °C에서 완전분해(99%이상)되었다. 염화탄화수소의 수소첨가 탈염소반응의 부산물인 HCl은 CH₂CCl₂가 분해되는 양만큼 비례적으로 증가되었으며, 또한 HCl은 CH₂CCl₂가 완전분해되는 800 °C 이상 고온에서 높은 농도로 일정하게 유지되는 열화학적으로 안정된 화합물이다.

CH₂CCl₂ 분해 초기단계(725 °C 이하)에서는 CH₂CHCl가 주요생성물로 검출되었으며, CH₂CCl₂가 분해되는 양만큼 비례적으로 CH₂CHCl 생성량이 증가되었는데 이는 CH₂CCl₂가 분해되면서 생

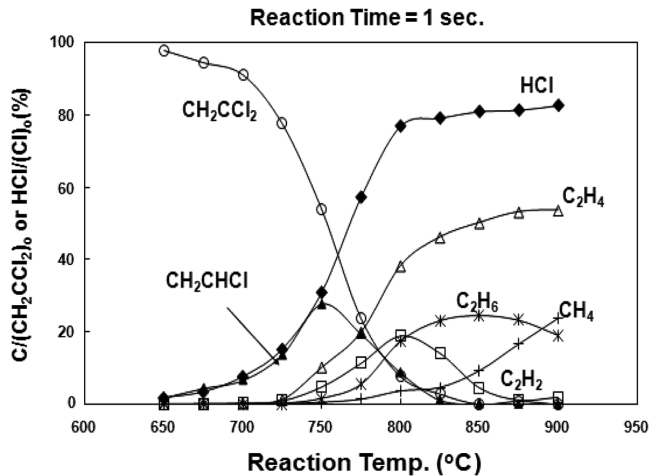


Fig. 2. Product distribution vs. temperature in $\text{CH}_2\text{CCl}_2/\text{H}_2$ reaction system.

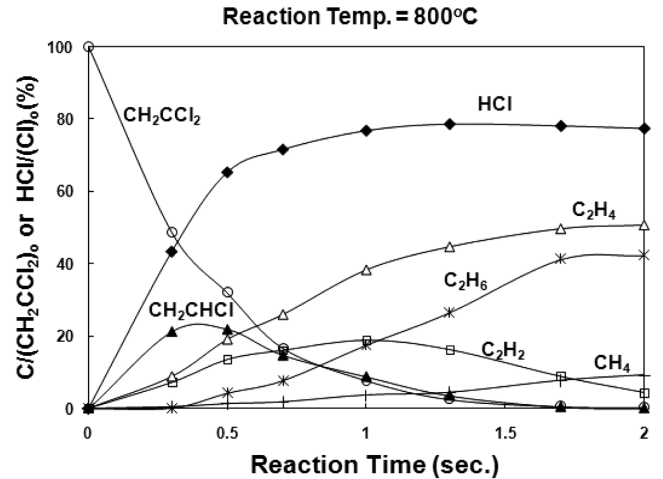


Fig. 3. Product distribution vs. time in $\text{CH}_2\text{CCl}_2/\text{H}_2$ reaction system.

성되는 1차 생성물질을 의미하는 것이다. CH_2CCl_2 가 50% 정도 분해되는 750 °C 반응온도영역에서 CH_2CHCl 가 최고 생성농도로 나타났으며, 반응온도가 좀 더 증가됨에 따라 1차 생성물인 CH_2CHCl 농도는 감소하는 반면 C_2H_4 농도는 크게 증가하였다. 이는 CH_2CHCl 가 C_2H_4 로 전환됨을 나타내는 것으로 CH_2CCl_2 분해 2차 생성물임질을 간접적으로 나타내는 것이다. 또한 750 °C 이상의 반응온도에서는 C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 등의 다양한 탈염소 탄화수소 농도가 증가하였다. 850 °C 이상 온도영역에서 C_2H_6 농도가 감소하는 대신 CH_4 농도가 증가하는데, 이는 고온반응영역에서 C_2H_6 의 탄소결합(C-C)이 열분해($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$)되어 생성된 CH_3 가 H_2 ($\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$)와 반응하여 CH_4 가 생성된다. 본 연구의 최고 반응온도인 900 °C에서는 탈염소 탄화수소만이 검출되었으며, 주요생성물 반응경로는 후반부에 자세히 설명되어 있다.

Table 1에는 반응온도에 따른 주요생성물을 포함하여 미량생성물 분포를 나타내고 있으며 전체 실험반응온도영역에서 탄소물질수지합은 92~104%로써 실험오차를 감안하면 거의 100%로 나타났으며, 850 °C 이상에서는 반응물 CH_2CCl_2 이 수소첨가 탈염소반응을 거쳐 대부분 탄화수소로 전환되었다. Table 1에는 앞에서 설명된 주요생성물 이외에 미량 생성물로는 C_2HCl , C_4H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, C_6H_6 등을 나타내었으며, C_2HCl , C_4H_6 등은 넓은 반응온도영역에서 1% 미만 미

량 생성되었다. 방향족화합물 생성 전구물질인 acetylene 계열 화합물(C_2H_2 , C_2HCl)과 C_4H_6 농도가 높게 유지되는 반응온도영역에서 benzene(C_6H_6)과 chlorobenzene($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) 농도가 상대적으로 높게 생성되었으며, 반응온도가 높아짐(850 °C 이상)에 따라 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 가 수소첨가 탈염소반응을 통해 C_6H_6 농도가 증가되었다.

반응온도 800 °C에서 반응시간(0~2.0초)에 따른 CH_2CCl_2 의 분해 및 생성물 분포를 Fig. 3에 나타내었다. CH_2CCl_2 가 분해되면서 생성된 주요 중간생성물은 CH_2CHCl 이었으며, CH_2CHCl 농도가 감소되면서 C_2H_4 가 다량 생성되었다. 그외의 생성물로는 C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 등 탄화수소와 HCl이 검출되었다. 또한 반응시간 2.0초 부근에서 방향족 화합물인 C_6H_6 가 3% 정도 검출되었다. Fig. 3의 실험 결과는 반응온도에 따른 생성물 분포 결과인 Fig. 2와 유사한 생성물분포 특성을 나타내고 있다.

3-2. $\text{CH}_2\text{CCl}_2/\text{H}_2$ 반응계에서 주요생성물 반응경로

반응조건에 따른 CH_2CCl_2 열분해 실험결과와 열화학이론 및 반응속도론을 기초로 생성물 주요 반응경로를 고찰하였다. CH_2CCl_2 단분자분해(unimolecular decomposition)에는 Table 2에 나타나 있는 반응(1a)과 같이 C-Cl 결합이 분해되는 단분자 단순분해(simple unimolecular decomposition)과 반응(1b)과 같이 HCl 제거반응(HCl

Table 1. Carbon mass balance in $\text{CH}_2\text{CCl}_2/\text{H}_2$ reaction system ($\text{CH}_2\text{CCl}_2 : \text{H}_2 = 4 : 96$, Reaction Time = 1 sec)

Species mol%	Reaction temperature (°C)								
	650	700	725	750	800	825	850	875	900
CH_4	ND	ND	ND	0.6	3.7	4.7	9.4	16.8	24.0
C_2H_2	ND	0.2	1.0	4.8	18.8	14.1	4.6	1.2	2.0
C_2H_4	ND	0.2	1.3	10.2	38.3	43.2	50.2	53.2	53.7
C_2H_6	ND	ND	0.1	1.5	17.5	23.2	24.6	23.3	19.1
C_2HCl	0.1	0.3	0.5	1.0	1.0	0.4	0.2	0.2	0.2
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	1.8	6.7	13.7	27.8	8.8	1.2	0.1	ND	ND
CH_2Cl_2	ND	ND	0.1	0.4	0.2	ND	ND	ND	ND
C_4H_6	ND	ND	0.1	0.9	1.0	0.4	0.1	0.2	0.2
CH_2CCl_2	97.8	91.1	77.6	54.0	7.8	0.9	0.1	1.0	0.1
C_6H_6	ND	ND	ND	1.1	3.1	2.8	4.3	3.9	5.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	ND	ND	ND	ND	0.9	0.4	1.1	ND	ND
Total	100	99	95	103	101	92	95	99	104

(ND: less than 0.1% carbon mole)

Table 2. Kinetic parameters for unimolecular decomposition of CH₂CCl₂

Reaction	Reaction Rate Parameters				
	A ^{a)}	Ea ^{b)}	k _(700 °C) ^{c)}	ref.	rxn no.
CH ₂ CCl ₂ → CH ₂ CCl + Cl	1.2E16	86.6	4.2×10 ⁻⁴	[14,15]	(1a)
CH ₂ CCl ₂ → C ₂ HCl + HCl	1.1E14	69.1	3.3×10 ⁻²	[14,16]	(1b)

^{a)}A unit: 1/s^{b)}Ea unit: kcal/mol^{c)}k unit: 1/s

elimination)의 복합 단분자 분해(complex unimolecular decomposition)로 구분된다[13].

Table 2의 CH₂CCl₂ 단분자분해 반응속도인자에서 나타나 있는 바와 같이 HCl 제거반응(1b)가 C-Cl 결합 단분자 단순분해반응(1a)에 비해 80배 정도(반응온도 700 °C 기준) 빠르다. 따라서 단순히 단분자분해반응으로만 CH₂CCl₂ 분해를 평가한다면 분해반응 대부분은 반응(1b)에 의해 이루어진다. Table 2의 반응속도인자를 이용하여 반응시간 1초와 700 °C 반응조건에서 반응(1b)에 의한 분해율 산정결과 3% 정도였다.

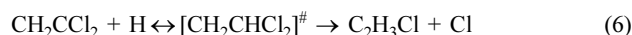
그러나 Fig. 2과 Table 1의 CH₂CCl₂ 분해 및 생성물 분포에 나타난 바와 같이 분해반응(1b)에 의해 생성되는 C₂HCl은 미량 생성되었다. CH₂CCl₂ 분해반응(1b)는 반응(1a)보다 반응속도가 빠르지만, Fig. 2의 생성물 분포에 나타난바와 같이 1차 생성물인 CH₂CHCl이 반응(1b)에 의해 생성되는 C₂HCl보다 훨씬 많이 생성되었다. 따라서 본 실험 반응온도영역에서 CH₂CCl₂ 주분해 반응은 반응(1a)에 의해 생성된 Cl 원자와 CH₂CCl radical과 같은 활성도가 큰 화합물에 의한 이분자분해(bimolecular decomposition) 반응에 의해 생성되는 것으로 추정된다. 실험결과 700 °C에서 HCl 제거 반응인 반응(1b)에 의해 생성된 C₂HCl은 0.3%로 미량 생성된 반면 CH₂CHCl은 6.7% 생성되었다. 이는 분해반응(1a)에 의해 생성된 CH₂CCl radical과 Cl 원자가 반응(2)과 같이 분위기가스 H₂ 분자와 반응하여 활성도가 큰 H 원자가 생성되어, 생성된 H 원자에 의해 반응속도가 빠른 이분자 추출반응(abstraction)과 첨가반응(addition)에 의해 CH₂CCl₂가 분해되어 CH₂CHCl이 생성되는 것으로 판단된다.

이분자분해반응에 의한 CH₂CCl₂ 분해는 반응(1a)의 C-Cl 해리 반응에 의해 생성된 Cl 원자와 CH₂CCl radical이 과량의 분위기가스 H₂(96% mole 분율) 반응하여 반응(2)과 (4)같이 이분자반응에 의해 활성도가 큰 H 원자가 생성된다. 생성된 H 원자는 반응속도가 빠른 추출반응과 첨가반응에 의해 CH₂CHCl이 생성되므로 반응(1a)가 분해반응의 주요 개시반응임을 알 수 있다.

반응(3)과 (4)는 H 원자 추출반응에 의해 CH₂CCl₂로부터 CH₂CHCl을 생성하는 반응기구로써, H 원자의 생성은 반응(1a)에 의해 생성된 Cl 원자와 CH₂CCl radical이 분위기 가스 H₂와 반응하여 생성된다. 반응(2)와 (4)에 의해 생성된 H 원자는 반응(3)에 의하여 소비되나, 반응(4)에서 다시 생성되므로 H 원자는 소비/생성 반복의 연쇄반응을 통해 CH₂CCl₂ 분해에 따른 CH₂CHCl 생성(수소첨가 탈염소반응)에 촉매역할을 하게 된다.

	A	Ea	ref.	rxn no.
$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$	4.8E13	5.0	[17,18]	(2)
$\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CCl} + \text{HCl}$	1.2E13	5.5	[17,18]	(3)
$\text{CH}_2\text{CCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{H}$	6.2E11	6.0	[6,14]	(4)
$\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	(overall rxn of 3 & 4)			(5)

H 원자 첨가(addition)반응에 의한 CH₂CHCl의 생성경로는 반응(6)과 같이 H 원자의 첨가반응으로 활성복합체인 [CH₂CHCl][#]가 생성되고 활성복합체의 결합에너지 중 가장 약한 C-Cl 결합이 해리되어 CH₂CHCl과 Cl이 생성된다[13]. 생성된 Cl 원자는 반응(2)과 같이 H₂와 반응하여 다시 H 원자를 생성함으로 H 원자는 소모되지 않는 H 첨가교체치환반응(displacement reaction)인 연쇄반응에 의해 CH₂CHCl이 생성된다.



750 °C 이상의 반응온도 영역에서는 CH₂CHCl이 감소되기 시작하면서 C₂H₄와 C₂H₆가 점차 증가하였다. 이는 CH₂CHCl이 CH₂CCl₂의 분해과정과 유사한 반응을 통해 CH₂CH₂가 생성되며 아래와 같이 H 원자에 의한 Cl 추출반응과 H 원자 교체치환반응의 탈염소화 과정을 거쳐 생성된다.

	A	Ea	ref.	rxn no.
$\text{CH}_2\text{CHCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{Cl}$	4.1E15	91.7	[14,16]	(7a)
$\text{CH}_2\text{CHCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl}$	5.3E15	68.7	[14,16]	(7b)
$\text{CH}_2\text{CHCl} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$	1.0E13	6.5	[17,18]	(8)
$\text{CH}_2\text{CHCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	5.0E11	7.3	[17,18]	(9)
$\text{CH}_2\text{CHCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	(overall rxn 8 & 9)			(10)
$\text{CH}_2\text{CHCl} + \text{H} \leftrightarrow [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^\ddagger \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}$				(11)

Fig. 2에 나타난 바와 같이 C₂H₆ 농도는 온도가 높아짐에 따라 C₂H₄ 농도와 함께 증가하여 850 °C 이상에서 C₂H₆ 농도가 감소하였다. 이는 750 °C 이상의 고온 영역에서는 Cl 원자와 radical의 농도가 높아져 H₂와 추출반응이 활발해지면서 H 원자 농도가 증가되어, 생성된 H 원자는 반응(12)과 같이 750 °C 이상의 고온에서 가장 높은 농도를 보이고 있는 C₂H₄와 H 원자 첨가반응에 의해 C₂H₅가 생성되며 분위기가스 H₂와 반응(13)에 의해 C₂H₆가 생성된다.

	A	Ea	ref.	rxn no.
C ₂ H ₄ + H → C ₂ H ₅	4.0E13	2.6	[23,24]	(12)
C ₂ H ₅ + H ₂ → CH ₃ CH ₃ + H	3.5E12	13.2	[21]	(13)

725 °C 이하의 반응온도에서 검출되지 않았던 CH₄는 C₂H₆ 농도가 증가하기 시작하는 750 °C에서 생성되기 시작하여 C₂H₆가 감소되기 시작하는 850 °C에서 생성속도가 빨라져 900 °C에서는 24%의 높은 농도로 검출되었다. 이는 C₂H₄의 탄소원자간의 분해반응은 이중결합으로 결합에너지가 매우 커 본 실험 온도영역에서 해리되기 어려운 반면, C₂H₆는 온도가 증가함에 따라 결합에너지(참고: C₂H₆에서 C-C 결합에너지: 90.5 kcal/mol, C-H 결합에너지: 100.7 kcal/mol [13])가 가장 작은 C-C(탄소결합) 단분자분해반응(1)로 CH₃가 생성되고, 반응(15)와 같이 H₂와 반응하여 CH₄가 생성된다.

	A	Ea	ref.	rxn no.
CH ₃ CH ₃ → CH ₃ + CH ₃	7.9E16	89.4	[13,19]	(14)
CH ₃ + H ₂ → CH ₄ + H	3.3E12	12.5	[17]	(15)

Acetylene 계열 화합물중 C₂HCl은 반응(1b)에 의해 생성되나 반응온도 전체구간에서 미량 농도 생성되었으며, C₂H₂는 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하다 800 °C에서는 최고농도(19%)로 검출된

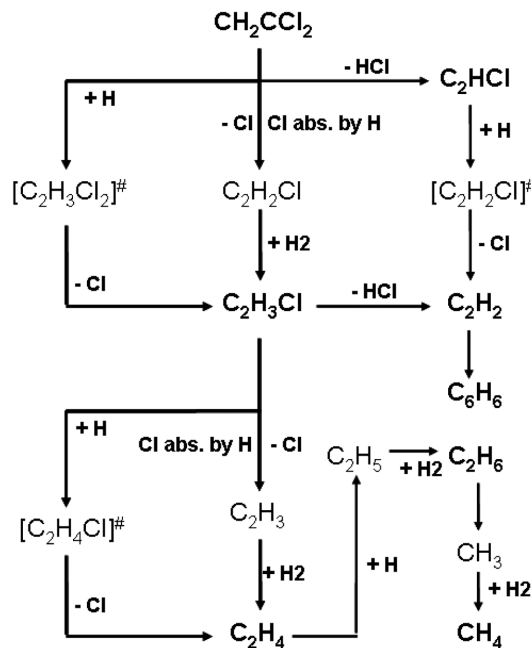


Fig. 4. Main reaction pathways for formation of major products in $\text{CH}_2\text{CCl}_2/\text{H}_2$ reaction system.

후 감소되었다. 이는 낮은 온도에서는 chloroethylene은 탄소간의 이중결합을 가진 화합물로서 단분자분해반응이 일어나기 어렵지만, 750 °C 이상의 고온에서 CH_2CHCl 이 HCl 제거반응에 의해 반응(16)과 같이 C_2H_2 가 생성되며 또한 CH_2CHCl 의 C-Cl 해리반응에 의해 생성된 C_2H_3 이 β scission 반응에 의해 C_2H_2 가 생성된다[13,20].

	A	Ea	ref.	rxn no.
$\text{CH}_2\text{CHCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl}$	5.3E13	68.7	[6,16]	(16)
$\text{CH}_2\text{CHCl} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$	1.0E13	6.5	[17,18]	(17)
$\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	1.6E12	38.3	[15,19]	(18)

낮은 반응온도영역(800 °C 이하)에서 생성되지 않았던 방향족 화합물 농도는 acetylene계열 화합물 농도가 증가하는 온도영역에서 증가하였다. 이는 방향족 화합물 생성 전구물질인 acetylene이 방향족 화합물로 전환되었기 때문이며, C_6H_6 농도는 반응온도가 높아짐에 따라 증가하는 반면 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 농도가 875 °C 이상의 온도에서는 더 이상 검출되지 않았다. 이는 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 원자간의 결합에너지는 C-Cl가 97.8 kcal/mol이고, C-H가 113.7 kcal/mol로서 온도가 증가됨에 따라 결합에너지가 작은 C-H가 해리되면서 생성된 C_6H_5 radical이 H_2 와 반응하여 C_6H_6 이 생성된다[13,20].

반응조건에 따라 정량적으로 분석된 실험결과를 중심으로 반응물 분해와 생성물분포 특성을 분석/고찰하여 열화학이론과 반응속도론을 기초로 생성물 주요 반응경로를 요약하여 Fig. 4에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 CH_2CCl_2 의 고온 열분해반응에서 생성물분포 특성을 고찰하기 위하여 H_2 반응분위기에서 등온 관형반응기를 이용하여 반응온도 650~900 °C와 반응시간 0.3~2.0초 실험조건에서의 실험

결과를 고찰한 결과는 다음과 같았다. 반응물 CH_2CCl_2 가 완전분해 온도는 825 °C (반응시간 1초 기준)이었으며, 수소 반응분위기에서 CH_2CCl_2 주요 분해반응경로는 H 원자 추출, 첨가치환 등의 연쇄반응으로 파악되었다. CH_2CCl_2 가 46%분해되는 700 °C에서 1차 생성물로 CH_2CHCl 가 28%로 가장 높은 농도로 생성되었다. 775 °C 이상에서는 2차 생성물로 탈염소화된 C_2H_4 가 가장 많이 생성되었으며, 반응온도가 증가할수록 염소 원자수가 작은 화합물이 생성되었으며 탈염소화합물이 열화학적으로 안정된 물질이다. 825 °C 이상 고온반응에서 탈염소반응의 부산물인 HCl과 C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , C_2H_2 등과 같은 열화학적으로 안정된 화합물질인 탄화수소가 주요 생성물로 검출되었다. 또한 800 °C 이상의 고온에서는 benzene, chlorobenzene이 미량 검출되었으며, 검출된 화합물의 탄소물질수지의 함은 전체 반응온도영역에서 거의 100% 정도로 일정하였다. 본 연구에서 고찰된 반응계에서의 분해와 생성물 분포특성을 고려하고 열화학이론 및 반응속도론을 기초로 주요 반응경로를 제시하였다.

참고문헌

- Grayson, M., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5, Wiley, NY(2004).
- Pausteinbach, D. H., *The Risk Assessment of Environmental and Human Health Hazards*, John Wiley & Sons, NY(2003).
- Lee, D. H., Kim, S. D., Kim, B. N., Won, Y. S. and Han, D. H., "Microwave Effect in Removal Process of NO by Electron Beam Irradiation and Quantitative Prediction of the Removed NO," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(6), 1601-1607(2009).
- MOE, Waste Management Act(2011).
- Lagrega, M. D., Buckingham, P. L. and Evans, J. C., *Hazardous Waste Management*, McGraw Hill, New York, NJ(2006).
- Wu, Y. P. and Won, Y. S., "Pyrolysis of Chloromethanes," *Combust. Flame*, **122**, 312-326(2000).
- Han, D. H., Won, Y. S., Stuchinskaya, T., Park, W. S. and Lim, J. K., "Oxidative Decomposition of Aromatic Hydrocarbons by Electron Beam Irradiation," *Radiat. Phys. Chem.*, **67**(1), 51-60(2003).
- Won, Y. S., "Thermal Decomposition of Trichloroethylene under a Reducing Atmosphere of Hydrogen," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(1), 36-41(2009).
- Chuang, S. C. and Bozzelli, J. W., "Conversion of Chloroform of HCl by Reaction with Hydrogen and Water Vapor," *Environ. Sci. Tech.*, **20**, 568-574(1986).
- Won, Y. S., "Thermal Decomposition of Tetrachloroethylene With Excess Hydrogen," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 510-515(2009).
- Wu, Y. P. and Won, Y. S., "Reaction Kinetics Modeling of Combustion or Pyrolysis on Chlorinated Hydrocarbons," *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**(6), 775-786(2003).
- Choi, S. P. and Won, Y. S., "Pyrolysis Reaction Pathway of Chloroform with Excess Hydrogen," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **17**(2), 167-178(1995).
- Benson, S. W., *Thermochemical Kinetics*, 2nd Edn., John Wiley & Sons, New York(1976).
- Won, Y. S. and Bozzelli, J. W., "Chloroform Pyrolysis: Experiment and Detailed Reaction Model," *Combust. Sci. & Tech.*, **85**, 345-373(1992).
- Allara, D. and Shaw, R., "Compilation of Kinetic Parameters for

- the Thermal Degradation of n-Alkane Molecules,” *Phys. Chem. Ref. Data*, **9**(3), 523-557(1981).
16. Gardiner, W. C., *Combustion Chemistry*, Springer-Verlag, NY(2007).
17. Kerr, J. A. and Moss, S. J., *Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reactions*, CRC Press, Florida(2002).
18. NIST, *Chemical Gas Kinetics Database*, Version 5.0(2006).
19. Dean, A. M., “Prediction of Pressure and Temperature Effect on Radical Addition and Recombination Reaction,” *J. Phys. Chem.*, **89**, 4600-4608(1985).
20. Won, Y. S., “Thermal Decomposition of Trichloroethylene under a Reducing Atmosphere of Hydrogen,” *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(1), 36-41(2009).