

열분해 반응조건에 따른 염화탄화수소 생성물 분포 특성

김용제, 원양수*

영남대학교 환경공학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2010년 5월 27일 접수; 2010년 8월 30일 수정본 접수; 2010년 9월 10일 채택)

Thermal Product Distribution of Chlorinated Hydrocarbons with Pyrolytic Reaction Conditions

Yong-Je Kim and Yang-Soo Won[†]

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan City, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review May 27, 2010; Revision received August 30, 2010; Accepted September 10, 2010)

요 약

염화탄화수소 열분해와 생성물분포 특성을 고찰하기 위해 등온 관형 반응기를 이용해 두 가지 실험을 수행하였다. 첫 번째는 반응분위기에 따른 열분해 특성을 파악하기 위해 H₂ 또는 Ar 반응분위기에서 dichloromethane (CH₂Cl₂) 분해율과 생성물분포 특성을 고찰하였다. Ar 반응분위기(CH₂Cl₂/Ar 반응계)에서 보다 H₂ 반응분위기(CH₂Cl₂/H₂ 반응계)에서 CH₂Cl₂ 분해율이 더 높았다. 이는 반응성 기체인 H₂ 분위기에서 CH₂Cl₂ 분해를 촉진시키며 수소 첨가 탈염소반응을 통해 탈염소화된 탄화수소화합물을 생성시키며, 다환방향족탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon: PAH)와 soot 생성을 억제하기 때문이다. CH₂Cl₂/H₂ 반응계에서 주요 생성물로 탈염소화합물인 CH₃Cl, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, HCl 등이 생성되었으며, 미량 생성물로 chloroethylene 이 검출되었다. CH₂Cl₂/Ar 반응계에서는 탄소물질수지가 낮았으며 특히 반응온도 750 °C 이상에서 탄소물질 수지가 더 낮게 나타났다. 주요 생성물로는 chloroethylene과 HCl이 검출되었으며, 미량 생성물로는 CH₃Cl 과 C₂H₂이 검출되었다. 고온 Ar 반응분위기에서 CH₄ 주입에 따른 chloroform(CHCl₃) 분해와 생성물분포 특성을 비교 고찰하였다. CHCl₃ 분해율을 비교해 보면 CH₄을 주입할 경우(CHCl₃/CH₄/Ar 반응계)가 CH₄을 주입하지 않았을 경우(CHCl₃/Ar 반응계)보다 분해율이 낮았다. 이는 CHCl₃가 분해되면서 생성되는 활성도가 큰 이중라디칼(diradical)인 :CCl₂가 첨가물로 주입된 CH₄와 반응하여 소모됨으로써 CHCl₃ 분해율이 상대적으로 감소되기 때문이다. Ar 반응분위기에서 CH₄ 첨가 여부에 따라 CHCl₃이 분해되면서 생성되는 생성물 분포는 큰 차이를 나타내고 있었다. 앞에서 고찰된 각 반응계에서 분해율 비교와 생성물 분포특성을 고려하고 열화학이론 및 반응속도론을 기초로 주요 반응경로를 제시하였다.

주제어 : 고온 열분해, 염화탄화수소, 디클로로메탄, 클로로포름, 열분해 반응조건, 반응경로

Abstract: Two sets of thermal reaction experiment for chlorinated hydrocarbons were performed using an isothermal tubular-flow reactor in order to investigate thermal decomposition, including product distribution of chlorinated hydrocarbons. The effects of H₂ or Ar as the reaction atmosphere on the thermal decomposition and product distribution for dichloromethane(CH₂Cl₂) was examined. The experimental results showed that higher conversion of CH₂Cl₂ was obtained under H₂ atmosphere than under Ar atmosphere. This phenomenon indicates that reactive-gas H₂ reaction atmosphere was found to accelerate CH₂Cl₂ decomposition. The H₂ plays a key role in acceleration of CH₂Cl₂ decomposition and formation of

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yswon@yu.ac.kr

dechlorinated light hydrocarbons, while reducing PAH and soot formation through hydrodechlorination process. It was also observed that CH_3Cl , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 and HCl in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ reaction system were the major products with some minor products including chloroethylenes. The $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ar}$ reaction system gives poor carbon material balance above reaction temperature of 750°C . Chloroethylenes and soot were found to be the major products and small amounts of CH_3Cl and C_2H_2 were formed above 750°C in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ar}$. The thermal decomposition reactions of chloroform(CHCl_3) with argon reaction atmosphere in the absence or the presence of CH_4 were carried out using the same tubular flow reactor. The slower CHCl_3 decay occurred when CH_4 was added to CHCl_3/Ar reaction system. This is because $:\text{CCl}_2$ diradicals that had been produced from CHCl_3 unimolecular dissociation reacted with CH_4 . It appears that the added CH_4 worked as the $:\text{CCl}_2$ scavenger in the CHCl_3 decomposition process. The product distributions for CHCl_3 pyrolysis under argon bath gas were distinctly different for the two cases: one with CH_4 and the other without CH_4 . The important pyrolytic reaction pathways to describe the important features of reagent decay and intermediate product distributions, based upon thermochemistry and kinetic principles, were proposed in this study.

Keywords : Thermal decomposition, Chlorinated hydrocarbon, Dichloromethane, Chloroform, Pyrolytic reaction condition, Reaction pathway

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 공정에서 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 함께 오존층을 파괴하는 주요 원인물질이다[2,3]. 따라서 미국 환경청에서는 인체와 환경에 심각한 영향을 미치는 chloroform(CHCl_3) 등 5종의 염화탄화수소를 포함하여 17종의 유해화학물질을 최우선 독성화학물질(high-priority toxic chemicals)로 지정하여 산업체에서 자발적으로 이들 폐기물 배출량을 단계적으로 줄이는 계획이 추진한바 있다[4].

환경에 심각한 영향을 미치는 염화탄화수소는 유해폐기물로 구분되어 이를 처리하기 위한 여러 방법이 제시되고 있으나 다량의 고농도 염화탄화수소를 화학반응을 통해 신속하고 안전하게 처리하기 위한 방법으로 소각방법과 빈(lean)산소 또는 무산소 상태에서 열분해방법(pyrolysis)이 이용되고 있다[5]. 이론적으로 염화탄화수소의 소각처리 방법은 열화학적으로 안정하고 무해한 CO_2 , H_2O 와 기존의 방지시설로 용이하게 처리할 수 있는 HCl 로 전환시킬 수 있으며, 염화탄화수소 열분해 처리방법은 무산소 상태에서 탈염소화 과정을 거쳐 재활용이 가능한 무염소탄화수소(non chlorinated hydrocarbons)와 HCl 로 전환시킬 수 있다. 그러나 염화유기화합물은 화학적 구

조와 염화정도(degree of chlorination), 반응조건 및 운반가스 종류와 조성 등에 따라 열적 안정성, 생성물 종류와 양이 크게 달라진다[6-8].

염화탄화수소 소각처리 시 생성될 수 있는 물질의 결합에너지가 큰 순서로 나열하면 O-CO, HO-H, H-Cl, C-H, C-Cl, Cl-Cl, N-Cl, O-Cl 이며 결합에너지가 큰 화합물일수록 열분해되기 어렵다[9]. CO_2 와 H_2O 는 열화학적으로 안정되어 있어 고온의 소각온도에서는 일단 생성되면 다른 물질로 전환되지 않고 최종생성물로 배출되며 HCl 역시 결합에너지가 커 고온 소각온도 1200°C 부근에서는 분해되지 않고 배출된다[10]. 염화탄화수소 열분해 방법에서 H_2 , CH_4 , LNG와 같이 수소 성분이 많은 물질과 혼합되어 있을 경우 Cl원자는 HCl 로 전환이 쉬우나, 소각처리 방법은 완전연소를 위해 산소가 충분한 상태에서 이루어지므로, 연료에 포함된 수소가 산소와 먼저 반응하여 H_2O 를 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 처리대상 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 어떠한 물질로 전환되는가가 더 중요한 관심의 대상이 되어야 한다. 환경에 심각한 영향을 미치는 염화탄화수소 폐유기용제는 국내 폐기물관리법에서는 지정폐기물로 구분되어 고온소각방법(1100°C 이상)으로 규정하고 있다[13]. 그러나 처리방법에 대한 근본적인 이해 부족과 실공정 적용에 대한 기술적 문제로 폐유기용제 무단방치로 인한 자연 휘발에 의한 대기오염과 불법투기에 의해 수질, 토양 등의 환경오염을 유발하기도 한다[14].

본 연구에서는 환경에 노출될 경우 인체에 유해한 염화탄화수소를 안전하고 효과적으로 처리하기 위한 방법인 열분해 방

법을 고찰하기 위해 반응분위기와 첨가물 주입에 따른 실험결과와 열화학이론 및 반응속도론을 기초로 주요 반응특성을 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

열분해 반응조건하에서 CH_2Cl_2 분해반응 특성을 고찰하기 위해 Ar과 H_2 가스를 분위기(운반) 가스로 하여 반응온도 625 ~ 900 °C, 반응시간 0.3 ~ 2.0초 조건에서 Figure 1의 관형반응기를 이용하여 실험을 수행하였으며 실험방법을 요약하면 다음과 같다.

반응기에 주입되는 CH_2Cl_2 농도조절은 0°C ice bath에 위치한 2개의 impinger 내에 액체 CH_2Cl_2 을 주입한 후 운반가스(Ar 또는 H_2)를 통과시켜 일정 농도의 CH_2Cl_2 가 휘발되면 또 다른 유로의 운반가스를 주입 희석시켜 반응물 농도는 전체 실험에서 mole 분율 1%로 유지되도록 하였다. 반응물의 반응시간 조절은 유효반응기 부피와 반응기 온도를 고려하여 impinger에 주입되는 가스와 희석유량을 동시에 조정하여 일정 반응(체류)시간이 유지되도록 조절하였으며 반응압력은 1기압이었다. 반응기는 내경 8 mm, 길이 81 cm의 석영관을 사용하였으며, 관형반응기 내 온도를 등온으로 유지하기 위해 각각 독립적으로 온도가 조절되는 three zone tubular furnace를 사용하였다. 반응기내의 실제 온도는 K-type 열전대를 사용하여 3 cm간격으로 측정하였으며, 측정결과 설정온도와 $\pm 3^\circ\text{C}$ 이 내로 유지되는 반응기 길이가 전체 80%에 해당되는 길이로써 이를 유효반응기로 하였다.

CH_4 첨가에 따른 CHCl_3 열분해 특성 고찰을 위한 실험은 앞에서 서술된 CH_2Cl_2 열분해반응 실험장치와 동일하며 추가장치로 CH_4 정량 주입장치를 연결하였다. CH_4 첨가에 따른 CHCl_3 열분해특성을 파악하기 위해서 불활성기체인 Ar을 분

위기가스로 $\text{CHCl}_3:\text{Ar} = 1:99$ 의 몰분율로 주입한 열분해 실험과 CH_4 을 첨가한 $\text{CHCl}_3:\text{CH}_4:\text{Ar} = 1:1:98$ 몰분율로 주입하여 실험을 진행하였다.

Figure 1 실험장치에서 by-pass 유로를 통하여 배출되는 가스는 on-line gas sampler를 사용하여 시료를 채취하고 GC-FID(HP 5890 II)로 분석하였다. 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 impinger내의 용액을 혼합한 후 0.01 N-HCl로 중화 역적정하여 impinger에 통과된 유량과 역적정량으로 배출가스 중 HCl농도를 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CH_2Cl_2 열분해 반응계에서 반응분위기(Ar/ H_2)에 따른 분해 및 생성물 분포

3.1.1. 반응분위기(Ar 또는 H_2)에 따른 CH_2Cl_2 분해율 고찰

열분해반응에서 반응분위기 가스의 종류에 따른 CH_2Cl_2 분해 및 생성물 분포 특성을 파악하기 위해 불활성 가스인 Ar과 반응성 가스인 H_2 가스를 분위기가스로 하고 CH_2Cl_2 초기농도를 4%로 하여 그 분해율에 미치는 영향을 고찰하였다.

CH_2Cl_2 단분자 개시분해(unimolecular initiation decomposition)

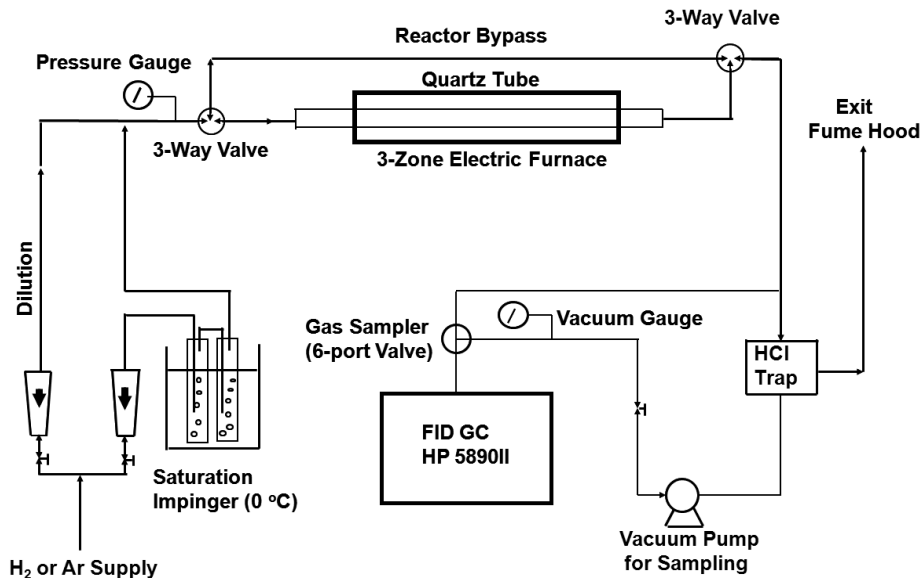


Figure 1. Schematic diagram of the experimental system.

Table 1. Kinetics information of the unimolecular initiation decomposition of CH₂Cl₂

Reactions	Rxn No.	A (1/sec)	Ea (kcal/mol)	k (625 °C) (1/sec)	Ref.
CH ₂ Cl ₂ → CH ₂ Cl + Cl	(1a)	1.1E16	80.8	2.37×10 ⁻⁴	[15,16]
CH ₂ Cl ₂ → CHCl ₂ + H	(1b)	5.9E15	98.4	6.62×10 ⁻⁹	[15]

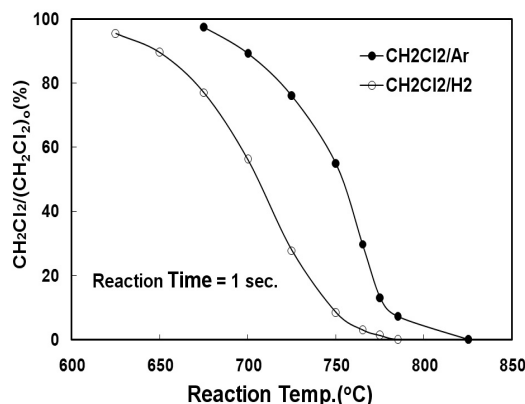
Table 2. Kinetics information of the radical reaction of H₂ and CH₂Cl₂

Reactions	Rxn No.	A (cm ³ /mol·s)	Ea (kcal/mol)	k (625 °C) (cm ³ /mol·s)	Ref.
H ₂ + Cl → H + HCl	(2)	4.8E16	1.3	2.3E16	[17]
CH ₂ Cl ₂ + H → CH ₂ Cl + HCl	(3)	7.0E13	7.3	1.2E12	[18]

반응은 원자 간의 결합에너지에 의해 결정되는 단순 해리(simple dissociation)반응으로 CH₂Cl₂ 단분자분해 반응속도인자에 관한 문헌자료를 정리한 결과는 아래 Table 1과 같다.

염화탄화수소화합물에서 원자간 결합에너지는 C-Cl이 C-H 보다 작으며 CH₂Cl₂ 단분자분해반응 활성화 에너지는 각각 C-Cl 80.8 kcal/mol, C-H 98.4 kcal/mol 으로 본 실험온도영역에서 지배적인 개시반응은 반응(1a)이다[15,16]. Ar 또는 H₂가스를 CH₂Cl₂ 분위기가스로 반응시간 1초를 기준으로 온도변화에 따른 CH₂Cl₂ 분해율 실험결과를 Figure 2에 나타내었다. 전체 반응온도에서 반응성 분위기가스 H₂(CH₂Cl₂/H₂ 반응계)를 주입한 경우가 불활성 분위기가스 Ar(CH₂Cl₂/Ar 반응계)을 주입한 경우보다 분해율이 높았다.

완전분해(99%이상)되는 온도는 H₂에서 780 °C, Ar에서 800 °C로 하고, 분위기가스로 H₂를 사용한 경우 CH₂Cl₂ 분해속도가 빠른 것으로 나타났다. 이는 CH₂Cl₂/H₂ 반응계에서 반응물 CH₂Cl₂ 개시반응을 위한 단분자 반응 중 결합에너지가 가장 작은 C-Cl 해리 반응(1a)에 의하여 생성된 Cl원자가 분위기가스인 H₂와 반응하여 반응(2)와 같이 활성화도가 큰 H원자가 생성되며, H원자 반응(3) 추출반응을 통해 CH₂Cl₂ 분해를 촉진하게 되기 때문이다(Table 2 참조).

**Figure 2. Comparison of CH₂Cl₂ decay in the CH₂Cl₂/H₂ and CH₂Cl₂/Ar reaction systems.**

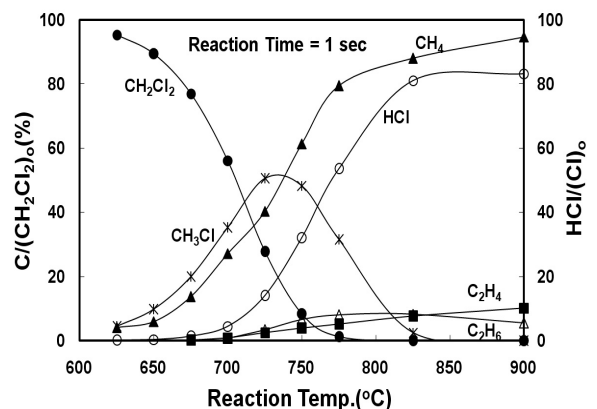
반면 CH₂Cl₂/Ar 반응계에서 CH₂Cl₂ 분해는 반응(1a) 단분자반응에 의해 일어나며, 반응(3)과 같은 H원자에 의한 연쇄 분해반응이 일어나지 않기 때문에 CH₂Cl₂/H₂ 반응계 분해반응속도보다 상대적으로 느리다. 또한 Figure 2에서와 같이 낮은 온도에서 CH₂Cl₂ 분해율 차이가 큰 것은 반응(1a) 단분자분해반응과 같이 활성화에너지(Ea)가 큰 반응에서는 반응온도에 따른 반응속도의 영향이 큰 반면, 반응(3)과 같이 Ea가 작은 추출반응에서는 반응온도 변화에 따른 반응속도 영향이 작아[15,17] 낮은 온도에서 CH₂Cl₂ 분해율 차이가 크다. 이는 CH₂Cl₂/H₂ 반응계에서 H원자에 의해 CH₂Cl₂ 분해가 촉진됨을 간접적으로 증명하는 것이다.

3.1.2. 반응분위기에 따른 CH₂Cl₂ 열분해 생성물 분포 특성 고찰

H₂와 Ar 반응분위기에서 반응온도에 따른 각각의 CH₂Cl₂ 생성물 분포를 Figure 3과 Figure 4에 나타내었다.

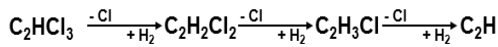
(1) CH₂Cl₂/H₂ 반응계 생성물분포

Figure 3 CH₂Cl₂/H₂ 반응계에 나타나 있는 바와 같이 CH₂Cl₂가 약 80% 정도 분해되는 735 °C에서 CH₃Cl 농도 55% 로써 최대농도를 나타내고 있으며, 반응온도가 증가함에 따라

**Figure 3. Product distribution vs. temperature in the CH₂Cl₂/H₂ reaction system.**

CH₃Cl 농도가 감소되면서 CH₄ 농도가 급격히 증가함을 나타내고 있다. 또한 850 °C 이상 고온영역에서는 반응물인 CH₂Cl₂ 탈염소 생성물인 CH₄, C₂H₄, C₂H₆가 생성되며, 염소의 대부분은 HCl로 전환됨을 나타내고 있다.

CH₂Cl₂/H₂ 반응계에서는 전체 반응온도영역에서 탄소물질수지가 거의 100%로써 분해반응시 생성된 CH₂Cl과 CH₃ radical이 분위기 가스인 H₂와 반응하여 대부분 CH₃Cl과 CH₄와 같은 단계적 탈염소화과정을 거쳐 최종적으로 탄화수소로 전환된다. 미량생성물로는 725 °C 이상 온도영역에서 chloroethylene 계열 화합물인 C₂H₃Cl, C₂H₂Cl₂, C₂HCl₃가 생성되었다. 이는 CH₂Cl₂ 분해 시 생성되는 radical의 결합반응으로 미량 생성되며, 850 °C 이상에서는 이들 chloroethylene 계열 화합물은 H₂ 분위기가스에서 아래 탈염소 반응과정을 거쳐 최종적으로 C₂H₄로 전환된다.



(2) CH₂Cl₂/Ar 반응계 생성물 분포

Figure 4에는 CH₂Cl₂/Ar 반응계에서 반응시간 1 초를 기준으로 반응온도변화에 따른 CH₂Cl₂ 분해와 생성물 분포를 나타내고 있으며, 이는 CH₂Cl₂/H₂ 반응계 생성물 분포와 전혀 다른 양상을 나타내고 있다. 주요 생성물은 chloroethylene 계열 화합물이며, 온도가 상승함에 따라 acetylene 계열 화합물이 증가되고 있다. CH₂Cl₂/Ar 반응계에서는 CH₂Cl₂ 분해가 활발한 765 °C 부근에서 단분자 분해반응에 의해 생성된 chloromethyl radical간 결합반응에 의해 생성되는 chloroethylene 계열 화합물 C₂HCl₃, C₂H₂Cl₂이 주요 생성물로 검출되었다. 염화메탄계열 화합물로는 785 °C 이하에서 CH₃Cl만 3% 정도 소량 검출되었을 뿐, CH₂Cl₂/H₂ 반응계에서 다량 생성되었던 CH₄은 거의 생성되지 않았다. 850 °C 이상 고온영역에서는 C₂H₂, CHCl과 HCl이 검출되었으며, 고온영역에서는 상당량의 화합물이 radical 간 결합반응에 의해 분자량 큰 화합물이 생성되어 전 반응온도영역에서 탄소물질수지가 낮게 나타났다. 이는 CH₂Cl₂/H₂ 반응계보다 CH₂Cl₂/Ar 반응계에

서 반응기 내벽에 tar와 탄소 침착량이 확연히 많았음을 육안으로 확인함으로써 탄소수지가 낮게 나타남을 간접적으로 증명할 것이다.

CH₂Cl₂/Ar 반응계에서는 CH₂Cl₂/H₂ 반응계의 주요 생성물인 CH₃Cl은 불과 3% 정도 생성되었으며, CH₄는 거의 생성되지 않았다. 이는 불활성가스인 Ar을 주입한 경우 CH₂Cl₂ 분해 시 생성된 methyl radical간의 결합반응에 의해 chloroethylene 계열 화합물이 생성되기 때문이다. 고온의 반응온도영역에서는 C₂H₂, CHCl과 같은 acetylene 계열 화합물이 증가한 것으로 보아 방향족화합물 생성이 증가할 것으로 판단된다. 탄소물질수지가 급격히 감소하기 시작하는 765 °C 반응온도에서 chlorobenzene 농도가 증가하였으며, 반응온도가 좀 더 증가함에 따라 chlorobenzene 농도가 감소하는 것은 PAH로 전환되기 때문인 것으로 추정된다. 또한 chloroethylene 농도가 감소되는 800 °C 이상에서는 탄소물질수지가 20% 이하로 나타났다. 이는 chloroethylene 분해 시 생성되는 vinyl radical끼리 결합반응으로 PAH와 같은 분자량이 큰 화합물과 tar, 탄소 등이 생성되어[19] 반응기 내벽에 침착되어 탄소물질수지가 낮아지기 때문이다.

3.2. Ar 반응분위기에서 CH₄ 첨가에 따른 CHCl₃ 분해 및 생성물분포 특성

3.2.1. CHCl₃ 분해율 비교 고찰

불활성 기체 Ar 반응분위기에서 CH₄ 첨가에 따른 CHCl₃ 분해와 생성물분포 영향을 고찰하기 위해 1 % CHCl₃을 첨가한 열분해율과 (CHCl₃:Ar = 1:99)와 CH₄ 1% 첨가한 반응계 (CHCl₃:CH₄:Ar = 1:1:98)의 CHCl₃ 분해율을 Figure 5에 나타내었다. CHCl₃ 단분자개시분해반응(unimolecular initiation decomposition)은 다음 세 가지 반응경로에 의해 경쟁적으로 진행된다. 선행연구[20-22]를 근거로 분석한 결과 반응(4a) (3 member ring HCl elimination reaction)가 주 분해반응임이 간접으로 증명할 수 있었다.

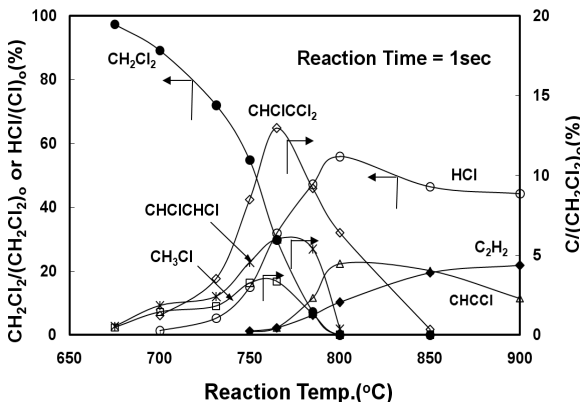


Figure 4. Product distribution vs. temperature in the CH₂Cl₂/Ar reaction system.

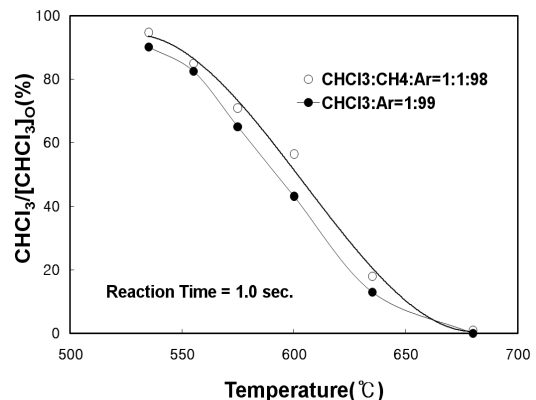


Figure 5. Decay of CHCl₃ vs. Temperature in absence and presence of CH₄.

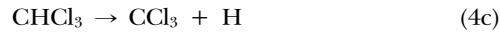
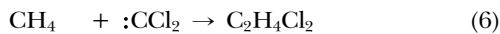
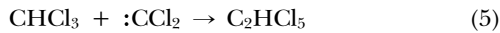


Figure 5에 나타난 바와 같이 CH₄을 첨가한 경우(CHCl₃/CH₄/Ar 반응계) CHCl₃ 분해율이 전반적으로 낮게 나타났다. 이는 CH₄을 첨가할 경우 CHCl₃ 주분해 반응(4a)에 의해 최초로 생성된 활성도가 큰 diradical인 :CCl₂가 반응(6)에 의해 CH₄를 분해시키는데 소모되기 때문에 CHCl₃ 분해율이 낮아지기 때문이다. 반면, CH₄가 첨가되지 않은 경우(CHCl₃/Ar 반응계) CHCl₃ 분해시 생성된 :CCl₂가 CH₄ 반응에 소모되지 않아 CHCl₃ 이분자분해반응(5)에 필요한 :CCl₂ 농도가 상대적으로 높게 유지되므로 CHCl₃ 분해율이 높았다. 반면 CH₄를 첨가한 경우 반응(6)과 같이 CHCl₃에 비해 열역학적으로 안정한 CH₄가 CHCl₃ 분해시 생성된 :CCl₂를 소모시키는 역할을 하게 된다.



3.2.2. CHCl₃ 열분해 반응계에서 생성물 분포 특성

Figure 6은 CHCl₃/Ar 반응계에서 반응온도에 따른 생성물 분포를 나타냈으며, Figure 7은 CH₄를 첨가한 CHCl₃/CH₄/Ar 반응계에서 주요생성물 분포를 나타낸 것이다. Figure 6의 CHCl₃/Ar 반응계에서 주요생성물은 C₂Cl₄, CCl₄, C₂HCl₃ 등과 같은 과염소 탄화수소화합물이 다량 검출되었다. Figure 7에는 CH₄를 첨가한 CHCl₃/CH₄/Ar 반응계에서의 생성물 분포를 나타내고 있는데 C₂Cl₄, CCl₄, C₂HCl₃ 등의 과염소탄화수소 화합물과 CHCl₃이 분해되면서 생성된 radical과 CH₄ 반응에 의해 C₂H₂Cl₂, C₂H₃Cl, C₂H₂, C₂H₄ 등과 같은 다양한 탈염소화합물들이 생성되었다.

(1) CHCl₃/Ar 반응계 생성물 분포

CH₄가 첨가되지 않은 CHCl₃/Ar반응계에서는 CHCl₃이 단분

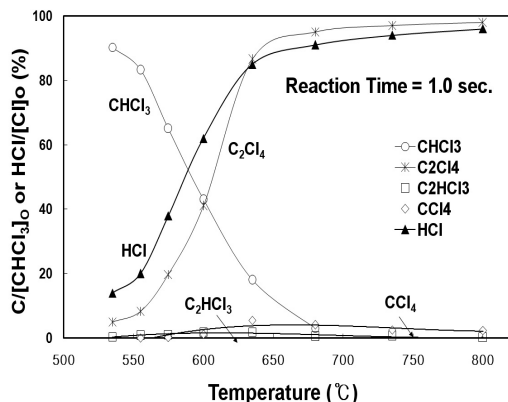
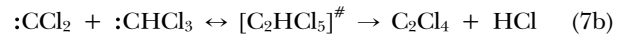


Figure 6. Product distribution vs. temperature in the CHCl₃/Ar reaction system.

자분해반응에 의해 생성되는 diradical :CCl₂에 의해 C₂Cl₄이 주요생성물로 검출되었으며, 그의 생성물로는 CCl₄, C₂HCl₃과 C₂HCl₅이 소량 검출되었다(Figure 6). CHCl₃/Ar 반응계에서는 CHCl₃가 활발히 분해되는 680~800°C에서 반응(7a)와 (7b)에 의해 CHCl₃ 대부분이 C₂Cl₄로 전환되며, Ar 반응분위기에서 C₂Cl₄는 매우 안정된 것으로 판단된다. 반응물 CHCl₃에 포함된 H원자 대부분이 HCl로 전환됨으로써 염화탄화수소화합물 열분해반응에서 탈염소반응의 주요반응인 H원자에 의한 Cl 추출반응(발열반응)은 일어나지 않는 반면 활성화에너지가 큰 Cl 원자에 의한 C₂Cl₄와 CCl₄ 등 과염화탄소화합물 Cl 추출반응(흡열반응)만이 일어날 수 있는 반응조건이므로 680~800°C에서 과염화생성물 농도변화는 거의 없었고 탄소물질수지가 100%인 안정된 반응분위기가 형성되었다. 만약 반응온도가 더욱 증가된다면 C₂Cl₄와 CCl₄의 C-Cl 결합 단분자분해 반응속도가 커지면서 trichlorovinyl radical이 생성되어 radical간의 결합반응에 의해 PAH와 같은 분자량이 큰 화합물이 생성되는 것으로 판단된다[23].

C₂Cl₄는 다음 두 가지 반응경로에 의해 생성되는데, 첫 번째 반응경로는 반응(4a)에 의해 생성된 diradical인 :CCl₂ 간의 결합반응에 의한 것이며, 두 번째 생성경로는 :CCl₂이 CHCl₃에 반응한 후 HCl 제거에 의한 것이다(반응(7b)). 반응(7b)는 반응(4a)에 의해 생성된 :CCl₂의 CHCl₃ 삽입반응에 의해 이분자반응(bimolecular reaction)과 4 member ring HCl 제거반응의 두 단계 반응과정을 거쳐 C₂Cl₄가 생성된다[22].



반응(7b)은 :CCl₂와 CHCl₃의 반응으로 [C₂HCl₅][‡] 활성복합체를 생성하게 되며 일부는 분위기 가스인 Ar과 에너지를 교환하여 안정됨으로써 C₂HCl₅가 생성된다. 생성된 C₂HCl₅는 HCl 제거반응에 의해 빠른 속도로 C₂Cl₄과 HCl로 전환되어 반응(7b)와 같이 C₂Cl₄가 생성된다[15]. 실험에서는 600°C

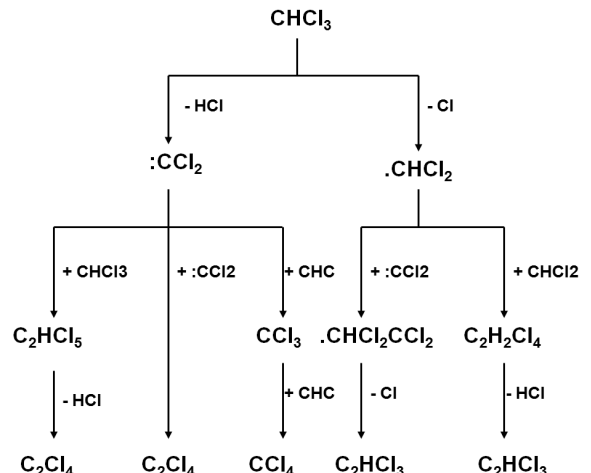


Figure 7. Main reaction pathways for the intermediate products in the CHCl₃/Ar reaction system.

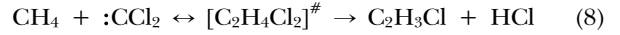
의 낮은 반응온도 영역에서 C₂HCl₃가 미량 검출되었으나 C₂Cl₄가 다량 생성되는 650°C 이상의 반응온도 영역에서는 검출되지 않았다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 전체적으로 반응(7a)와 (7b)의 속도가 증가되나 생성된 C₂HCl₃와 HCl의 제거분해반응이 더 빠른 속도로 C₂Cl₄와 HCl로 전환되기 때문이다[15]. 또한 HCl 생성물 분포를 보면 반응(4a)에 의해 CHCl₃가 분해되는 양만큼 정량적으로 증가하고 있다. 800°C 이하 반응온도에서는 HCl이 열역학적으로 안정한 화합물이므로 탈염소반응의 주요생성물이 된다. Figure 7에는 CHCl₃/Ar 반응계에서 앞에서 분석/고찰한 결과를 중심으로 주요생성물 반응경로를 요약하여 나타내었다.

(2) Ar 반응분위기에서 CH₄를 첨가한 CHCl₃/CH₄/Ar 반응계 생성물 분포

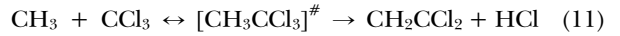
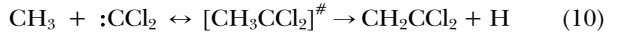
Figure 8에 나타나 있는 바와 같이 CHCl₃/CH₄/Ar 반응계에서는 CHCl₃/Ar 반응계에서보다 다양한 생성물이 검출되었다. 주요 생성물로 C₂Cl₄, C₂HCl₃, C₂H₂Cl₂, C₂H₃Cl, C₂H₂ 등이 생성되었으며, 미량 생성물로는 CH₂Cl₂, CH₃Cl, C₂H₆, C₂H₄,와 C₆H₆ 등이 검출되었다. CHCl₃/CH₄/Ar 반응계에서는 반응온도가 증가함에 따라 CHCl₃ 분해가 증가하면서 C₂Cl₄ 생성농도 역시 증가하였으나 생성농도는 CH₄를 첨가하지 않았을 때보다 낮았다. 이는 CHCl₃/Ar 반응계에서는 반응(4a)에 의해 생성된 diradical :CCl₂가 반응(7a)와 (7b)에 의해 C₂Cl₄를 생성하는 반면, CHCl₃/CH₄/Ar 반응계에서는 CCl₂가 CH₄와 반응하여 CHCl₃/Ar 반응계에서 생성되지 않았던 C₂H₂Cl₂, C₂H₃Cl 등의 화합물이 생성되기 때문이다.

CHCl₃/CH₄/Ar 반응계에서 반응물질인 CHCl₃와 CH₄ 분해속도를 비교해 보면 CH₄ 분해가 CHCl₃에 비해 낮았다. 이는 CH₄ 단분자 분해반응(CH₄ → CH₃+H) 활성화에너지(Ea)가 105 kcal/mol로서[5, 15] CHCl₃ 단분자 분해반응(CHCl₃ → :CCl₂+HCl (Ea= 56 kcal/mol))에 비해 상당히 높기 때문이다[20,22]. CH₄ 단분자 분해반응은 본 실험 반응 온도영역에서는 일어나기 어렵다. 따라서 CH₄는 CHCl₃ 분해반응에서 생성된 활성도가 높은 :CCl₂ radical에 의한 부가반응(8)과 Cl 원자에 의한 H추출반응(9)에 의해 분해된다[22]. CH₄ 분해속

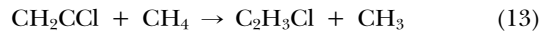
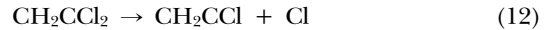
도는 단분자 분해반응과는 달리 이분자분해반응 특성인 반응 온도 증가에 따라 완만하게 증가하였다[15, 22].



반응(9)에 의해 생성된 CH₃는 :CCl₂ 또는 CCl₃와의 아래 결합반응에 의해 CH₂CCl₂를 생성한다. Radical간의 결합반응(10)은 CH₃CCl₂ radical 단분자분해(β-scission)반응을 통해 CH₂CCl₂를 생성하며, radical간의 결합반응(11)은 CH₃CCl₃의 HCl 제거반응을 통해 CH₂CCl₂를 생성한다[15, 22].



C₂H₂와 C₂H₄은 CH₂CHCl과 CH₂CCl₂ 수소첨가 탈염화반응(13)을 통해 생성된다. CH₂CCl₂은 단분자반응(12)에 의해 CH₂CCl radical을 생성하며, CH₂CCl은 수소제공 물질인 CH₄의 H원자 추출반응(13)에 의해 C₂H₃Cl가 생성되었다.



반응(8)과 (13)에 의해 생성된 CH₂CHCl은 단분자 HCl제거반응(14)에 의해 C₂H₂가 생성되며, 반응(15)과 (16)에 의해 C₂H₃Cl가 생성된다. 반응(9)과 (13)에 의해 생성되는 CH₃는 CH₂CCl₂의 생성반응(10)과 (11)의 반응물로 이용된다.

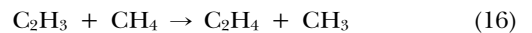


Figure 9에는 CHCl₃/Ar 반응계에 CH₄ 첨가에 따라 생성

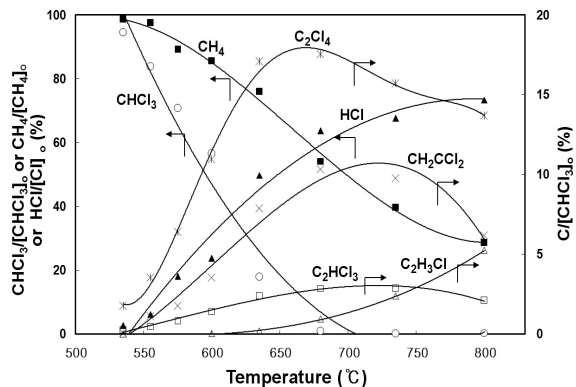


Figure 8. Product distribution vs. temperature in the CHCl₃/CH₄/Ar reaction system.

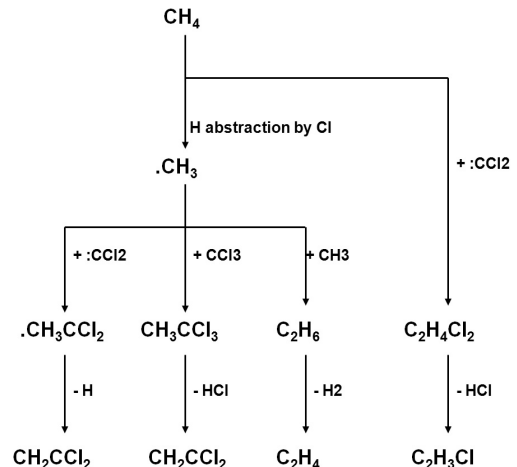


Figure 9. Main reaction pathways for the intermediate products in the CHCl₃/CH₄/Ar reaction system.

되는 주요생성물 반응경로를 앞에서 분석/고찰한 결과를 중심으로 요약하여 나타내었다.

4. 결 론

염화탄화수소 열분해와 생성물분포 특성을 파악하기 위해 등온관형반응기를 이용해 두 가지 실험을 수행하였다. 첫 번째는 반응분위기 가스종류에 따른 열분해 특성을 파악하기 위해 H₂ 또는 Ar 분위기에서 CH₂Cl₂ 분해율과 생성물분포 특성을 고찰하였다. Ar 반응분위기(CH₂Cl₂/Ar 반응계)에 비해 H₂ 반응분위기(CH₂Cl₂/H₂반응계)에서 CH₂Cl₂ 분해율이 높았다. 반응성 기체인 H₂ 분위기에서 CH₂Cl₂ 분해를 촉진시키며, 수소첨가 탈염소반응을 통해 탈염소화된 탄화수소화합물을 생성시키며, PAH와 soot 생성을 억제하기 때문이다. CH₂Cl₂/H₂ 반응계에서 주요생성물로 탈염소화합물인 CH₃Cl, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, HCl 등이 생성되었으며, 미량 생성물로 chloroethylene 이 검출되었다. CH₂Cl₂/Ar 반응계에서는 탄소물질수지가 낮았으며 특히 반응온도 750℃ 이상에서 탄소물질수지가 더욱 낮게 나타났다. 주요생성물로는 chloroethylene과 HCl이 검출되었으며, 미량 생성물로는 CH₃Cl과 C₂H₂이 검출되었다. 고온 Ar 반응분위기에서 CH₄ 주입에 따른 chloroform (CHCl₃) 분해와 생성물분포 특성을 비교 고찰하였다. CHCl₃ 분해율을 비교해보면 CH₄를 주입할 경우(CHCl₃/CH₄/Ar 반응계)가 CHCl₃/Ar 반응계 보다 분해율이 낮았다. 이는 CHCl₃가 분해되면서 생성되는 활성이 큰 diradical :CCl₂ 가 첨가물로 주입된 CH₄와 반응하여 소모됨으로써 CHCl₃ 분해율이 감소되기 때문이다. Ar 반응분위기에서 CH₄ 첨가 여부에 따라 CHCl₃ 분해 생성물 분포는 큰 차이를 나타내고 있었다. 본 연구에서 고찰된 각 반응계에서의 분해와 생성물 분포특성을 고려하고 열화학이론 및 반응속도론을 기초로 하여 주요 반응경로를 제시하였다.

참고문헌

- Grayson, M., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 5, Wiley, NY, 2004, pp. 243-267.
- Pausteinbach, D. H., The Risk Assessment of Environmental and Human Health Hazards, John Wiley & Sons, N.Y., 2003, pp. 354-389.
- 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).
- Lagrega, M. D., Buckingham, P. L., and Evans, J. C., Hazardous Waste Management, McGraw Hill, NJ, 2006, pp. 705-760.
- Won, Y. S., "Thermal Stability and Reaction Mechanism of Chloromethanes in Excess Hydrogen Atmosphere," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(3), 400-405 (2007).
- 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).
- Ministry of Energy, Waste Management Act (2010).
- Won, Y. S., Lee, T. J., Wu, Y. P., and Deshusses, M. A., "An Environmentally-Friendly Method for Controlling Biomass in Biotrickling Filters for Air Pollution Control," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(1), 60-65 (2004).
- Benson, S. W., Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, NY, 1976. pp. 156-204.
- Tsang, W., "Mechanisms for the Formation and Destruction of Chlorinated Organic Products of Incomplete Combustion," *Combust. Sci. Tech.*, **74**, 99-114 (1990).
- Kerr, J. A., and Moss, S. J., Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reactions, CRC Press, Florida (1998).
- NIST, Chemical Gas Kinetics Database, Version 5.0 (2007).
- Frenklach, M., Clary, D. W., and Yuan, T., "Mechanism of Soot Formation in Acetylene and Oxygen Mixtures," *Combust. Sci. Tech.*, **50**, 79-95 (1986).
- Wang, H., Hahn, T., and Law, C. K., "Detailed Oxidation Kinetics and Flame Inhibition Effects of Chloromethane," *Combust. Flame*, **105**, 291-302 (1996).
- Malanchuk, M., Report for Non-Flame Hazardous Waste Thermal Destruction, EPA-600/ 2-86-105, 1987.
- Won, Y. S., and Bozzelli, J. W., "Chloroform Pyrolysis: Experiment and Detailed Reaction Model," *Combust. Sci. Tech.*, **85**, 345-373 (1992).
- Tirey, D. A., Taylor, P. H., Kasner, J. and Dellinger, B., "Gas Phase Formation of Chlorinated Aromatic Compounds from Pyrolysis of Tetrachloroethylene," *Combust. Sci. Tech.*, **74**, 137-152 (1990).