

과잉수소 반응분위기에서 Dichloromethane 열분해 반응경로에 관한 연구

원 양 수[†]

영남대학교 환경공학과
(2006년 8월 29일 접수, 2006년 10월 18일 채택)

Pyrolytic Reaction Pathway of Dichloromethane in Excess Hydrogen

Yang-Soo Won[†]

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea
(Received August 29, 2006; accepted October 18, 2006)

과잉수소 반응조건하에서 dichloromethane (CH_2Cl_2)의 열분해 생성물질의 반응경로를 규명하기 위해서 등온 관형반응기를 이용하여 무산소, 1 atm, 반응온도 525~900 °C, 반응시간 0.3~2.0 sec에서 반응을 수행하였다. CH_2Cl_2 : H_2 mole 비는 전 실험에서 4 : 96으로 유지하였으며 반응물 CH_2Cl_2 분해 및 생성물의 농도는 on-line GC를 이용하여 정량 분석하였으며, 미량의 미지 화합물은 batch 시료로써 GC/MS로 정성 분석하였다. 반응시간 1 sec를 기준으로 반응물 CH_2Cl_2 는 600 °C 부근에서 분해가 시작되어 780 °C에서 99% 이상 분해되었다. 반응 주요 생성물은 CH_3Cl , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , HCl 이 생성되었으며, 미량 생성물로는 CHClCCl_2 , CHClCHCl , CH_2CHCl , C_2H_2 가 생성되었다. 본 연구에서는 반응물질 분해 및 중간생성물 분포 특성과 열역학 및 반응속도 원리를 근거로 주요 생성물질 반응경로를 제시하였으며, 그 결과는 CH_2Cl_2 및 유사한 염화탄화수소 화합물 열분해시 일어날 수 있는 열분해공정 이해를 위한 자료로 이용된다.

Pyrolytic reaction study of dichloromethane (CH_2Cl_2) in excess hydrogen was performed to investigate pyrolytic reaction pathways at a pressure of 1 atm with residence times of 0.3~2.0 sec in the temperature range of 525~900 °C. A constant feed molar ratio CH_2Cl_2 : H_2 of 4:96 was maintained through the experiment. Reagent loss and product formation were monitored by using an on-line gas chromatograph, where batch samples were analyzed by GC/MS. Complete destruction (99%) of the parent reagent was observed at temperature near 780 °C with residence time over 1 sec. Major products observed were CH_3Cl , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , and HCl . Minor products included CHClCCl_2 , CHClCHCl , CH_2CHCl , and C_2H_2 . The pyrolytic reaction pathways to describe the important features of intermediate product distributions and reagent loss, based upon thermodynamic and kinetic principles, were suggested. The results of this work provided a better understanding of pyrolytic decomposition processes which occur during the pyrolysis of CH_2Cl_2 and similar chlorinated methanes.

Keywords: pyrolysis, thermal decomposition, dichloromethane, reaction pathway

1. 서 론

염소성분이 포함된 유기염소화합물은 용도에 따라 물리 화학적 물성치가 다양하여 화학공업, 제약 및 전자산업 분야 등에서 사용되고 있으며 염화불화탄소화합물(CFC: Chloro Fluoro Carbons)과 농약 등의 원료로 다양하게 사용되고 있는 화학물질이다. 이들 염화탄화수소 화합물은 인체에 유해한 발암물질로 알려져 있을 뿐만 아니라 대기중에서는 화학적으로 안정되어 있고 물과 토양에 포함된 염화탄화수소 화합물은 생물학적 난분해성으로 일단 배출되어진 물질은 상온에서 환경매체에 장기간 존재함으로써 인체 및 환경 생태계에 큰 피해를 줄 수 있다. 또한 각종 생산공정에서 사용후 폐기된 휘발성 염화탄화수소 화합물 중 60% 이상이 적절하게 관리되지 못한 채 대기로 배출

되어 지상에서 서서히 대기권 상층부로 확산된 후 성층권에 도달되어 염화불화탄소화합물과 함께 오존층을 파괴하는 주요 원인물질로 알려져 있다[1,2].

이와 같이 환경에 심각한 영향을 미치는 염화탄화수소화합물의 폐기물 처리에는 여러 방법이 제시되고 있으나 다량의 고농도 유해폐기물을 화학적 전환을 통해 신속하게 처리하기 위한 목적으로 산소주입에 의한 소각방법과 빈산소 또는 무산소 상태에서 열분해방법(pyrolysis)이 널리 사용되고 있다. 특히 열분해반응은 소각 또는 연소 공정에도 중요한 역할을 하게 된다. 소각 처리시 빈산소 조건이 형성되어 열분해반응이 부분적으로 일어나는 곳은 i) 연료 또는 처리물질이 주입되는 부분, ii) 처리물질과 주입공기의 혼합이 원활하지 못하는 부분, iii) 산소의 대부분이 CO_2 , H_2O 로 전환되어 빈산소 조건이 형성되는 배기가스 배출부분이다[3-5].

[†] 주 저자 (e-mail: yswon@yu.ac.kr)

이론적으로 염화탄화수소화합물의 소각처리시 열화학적으로 안정되고 무해한 CO₂, H₂O와 기존의 방지시설로 용이하게 처리할 수 있는 HCl로 전환시킬 수 있으며, 또한 염화탄화수소화합물의 열분해 환원은 무산소 상태에서 탈염소화 과정을 거쳐 재활용이 가능한 생성물과 HCl로 전환시킬 수 있다. 그러나 염화유기화합물은 화학적 구조와 염화정도(degree of chlorination), 반응조건 및 운반가스 종류와 조성 등에 따라 열적 안정성, 생성물 종류와 양이 크게 달라진다[6-8]. 특히 염화탄화수소의 경우 화합물의 반응기구 특성을 고려하지 않은 적정치 못한 조건에서 처리될 경우 염소물질이 포함된 dioxin, phosgene, PCB 등과 같이 처리 대상물질보다 독성이 오히려 더 강한 물질로 전환되어 심각한 환경오염을 초래한다[9,10].

현재 우리나라의 폐기물관리법에서는 산업체에서 배출되는 지정폐기물중 폐유기용제를 크게 활로겐화합물과 비활로겐화합물로 나누어 관리하고 있으며 활로겐족 용제 처리는 고온소각방법(1100 °C 이상)으로 규정하고[11]있으나 처리방법에 대한 근본적인 이해 부족과 실 공정 적용에 대한 기술상의 문제점으로 폐유기용제의 무단방치에 의한 자연 휘발로 인한 대기오염과 불법투기에 의해 수질, 토양 등의 오염을 유발하기도 한다.

본 연구에서는 각종 화학공업과 제약공업 등에서 널리 사용되고 있는 dichloromethane (CH₂Cl₂)의 효과적인 처리를 위해 과잉수소를 주입하여 CH₂Cl₂의 분해와 생성물의 분포특성을 고찰하였다. 반응물질 운반과 탈염소화 반응 수소 제공원으로 수소기체를 사용하였는데 이는 화학적 구조가 간단하여 반응물의 분해와 생성물의 반응과정을 용이하게 규명할 수 있는 반응특성을 가지고 있기 때문이다. 반응조건으로는 과잉수소가 주입된 무산소 조건으로 반응온도와 반응시간을 변화시켜 주입반응물인 CH₂Cl₂의 분해 및 중간 또는 최종생성물의 분포를 정량적으로 평가하여 생성물질의 주요반응경로와 단계적인 탈염소화 과정을 통한 청정연료 전환 반응기구를 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치 구성은 Figure 1과 같으며 과잉수소를 CH₂Cl₂ 순수물질과 함께 직경 8 mm, 유효길이 56 cm 석영 등은 관형반응기에 주입하여 무산소, 1 atm, 반응온도 525~900 °C, 반응시간 0.3~2.0 sec에서 반응시켰다. 반응물의 농도는 몰비로써 전 실험에서 CH₂Cl₂ : H₂ = 4 : 96으로 일정하게 유지시켰다. 반응물의 주입은 포화증기압을 이용하여 항상 일정농도의 반응물이 주입될 수 있도록 0 °C ice bath에 위치한 impinger 내부에 CH₂Cl₂을 미리 주입하고 수소가스를 통과시켜 일정농도의 CH₂Cl₂이 발생하면 다른 수소가스 유로를 이용하여 희석시켜 CH₂Cl₂ 농도가 4%가 되게 조절하였다. 반응시간은 반응기 부피를 고려하여 impinger에 주입되는 가스와 희석가스 유량을 동시에 조정하여 일정 반응시간이 유지되게 조절하였다. 반응기 온도조절은 각각 독립적으로 작동하는 three zone tubular furnace를 사용하였으며 반응기내 온도는 K-type thermocouple을 사용하여 3 cm 간격으로 실제온도를 측정하여 설정온도 ± 3 °C 내의 등온조건이 유지되도록 조절하였으며 등온으로 유지되는 유효 반응기 길이는 노 길이의 75% 이상이였다. 반응물 운반매체인 수소가스(H₂ gas) 총유량 흐름은 층류이지만(N_{RE} = 1~170), 축방향 분산수(axial dispersion number)가 9.5 × 10⁻⁵~7.4 × 10⁻⁴로써 0.1 보다 훨씬 작아 plug flow 상태로 가정하였다[12].

반응기에 주입되는 반응물 농도는 반응기 by-pass 유로(유로가열온도 약 200 °C)를 통하여 배출되는 시료를 on-line gas sampler (6-port

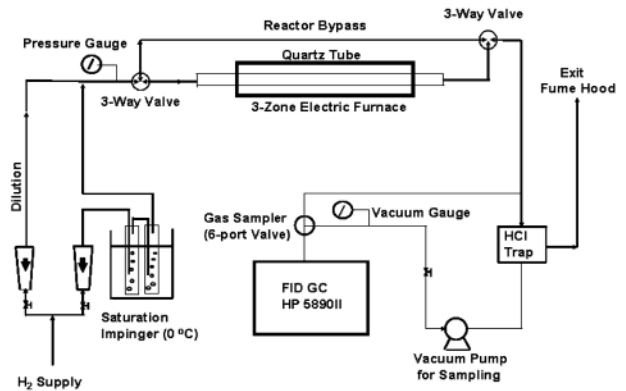


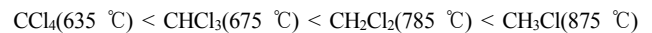
Figure 1. Schematic Diagram of Experimental System.

valve)를 사용하여 FID-GC (Model: HP 5890II)로 분석하였으며, 반응시에는 three way valve로써 by-pass 유로 대신 시료를 반응기로 주입하여 반응시킨 후 배출되는 시료를 on-line gas sampler로 채취하여 FID-GC로 분석하였다. 생성물질 농도는 by-pass에 의한 주입 반응물 농도를 기준으로 감지인자(response factor)로 보정한 상대적인 비로 분석물질 농도를 정량 분석하였다. 반응생성물 분석을 위한 GC 분리관의 충전물질로는 1% AT-1000 on Graphic GB (60/80 mesh)를 사용하였으며, 분리관 길이는 1.5 m, 외경 1/8 inch stainless steel을 사용하였다. 반응생성물 분석에 있어 중간 및 최종 생성물의 정성분석은 문헌고찰[13-16] 및 반응경로를 유추하여 예상되는 반응생성물 표준물질로써 확인하였으며 표준물질로 확인이 어려운 미지 화합물은 GC/MS (Model: MSD 5971)를 이용하여 정성 분석하였다. HCl 분석은 반응기로부터 배출되는 일정 유량의 배출가스를 2개의 impinger를 사용하여 0.01 N NaOH 용액으로 흡수한 후 잔여 NaOH를 0.01 N HCl로 중화 역적정하여 정량 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Chloromethane 계열의 분해반응 특성

과잉수소 주입에 의한 chloromethanes (CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄) 순수화합물의 열분해 특성을 반응온도(반응시간 1 sec 고정) 변화에 따른 분해율을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 바와 같이 chloromethane 계열 순수물질이 반응시간 1 sec에서 완전분해(99%)되는 반응온도는 CCl₄은 635 °C, CHCl₃은 675 °C, CH₂Cl₂은 785 °C, CH₃Cl은 875 °C이다. 이는 염화정도가 클수록 열적 안정성 즉 분해 온도가 낮아지는 것으로 나타났다.



이는 Table 1의 결합에너지(bond energy)로 설명될 수 있다. Table 1에 나타난 바와 같이 C-Cl 결합에너지는 C-H 결합에너지 보다 작으므로 C-Cl이 분해된다[17,18]. 이는 탈염소화를 일으키는 반응과정이 된다. 그리고 C-Cl 결합에너지는 염화정도가 큰 화합물일수록 C-Cl 결합에너지가 작아진다. 따라서 chloromethane 계열화합물중 CCl₄이 열적 안정성이 가장 낮고, CH₃Cl 열적 안정성이 가장 크다. chloromethane 계열화합물의 주요 개시반응은 다음 반응식 (1)~(4)와 같다. 그러나 Figure 2에 나타난 바와 같이 낮은 온도(580 °C 이하)에서는 CHCl₃의 분해율이 CCl₄보다 더 크나, 반응온도가 증가함(580 °C 이

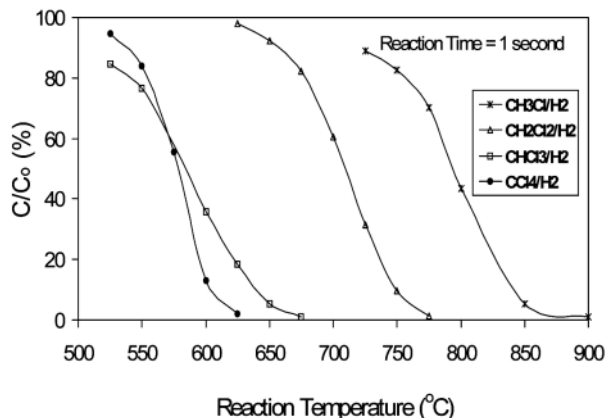


Figure 2. Comparison of thermal stability for chloromethanes in excess H₂.

Table 1. Bond Energies for Chloromethanes[18]

C-H Bond	Energy (kcal/mole)	C-Cl Bond	Energy (kcal/mole)
CH ₃ -H	105	-	-
CH ₂ Cl-H	103	CH ₃ -Cl	84
CHCl ₂ -H	101	CH ₂ Cl-Cl	81
CCl ₃ -H	96	CHCl ₂ -Cl	77
-	-	CCl ₃ -Cl	70

상)에 따라 CCl₄ 분해율 증가폭이 커져 CCl₄와 CHCl₃ 열적 안정성이 교차하는 것으로 나타났다. 이는 chloromethane 계열화합물 중 특히 하계 CHCl₃은 반응(3a)의 3 member ring HCl 제거 분해반응(HCl elimination)이 주분해 반응이다[3,19-21]. 따라서 Table 1의 결합에너지에 나타난 바와 같이 CHCl₃의 C-Cl 결합에너지(77 kcal/mole)가 CCl₄의 C-Cl 결합에너지(70 kcal/mole)보다 크고도 불구하고 낮은 온도에서 CHCl₃ 분해율이 CCl₄보다 큰 이유이다. 그러나 반응온도가 증가됨에 따라 반응(3b)과 같은 C-Cl 해리반응이 경쟁적으로 CHCl₃이 분해된다.

염화탄화수소화합물 개시반응은 C-Cl 해리반응으로 생성된 Cl원자에 의한 추가적 분해반응이 중요한 역할을 한다. 특히 분해율이 낮은 반응 온도영역에서는 추출반응(abstraction reaction)과 같은 이분자분해(bimolecular decomposition)가 분해에 중요한 역할을 하며, 본 연구와 같이 과량의 수소가 첨가된 반응조건에서는 중요한 분해 반응경로이다. 반응(1a), (2a), (3b), (4a)와 같이 C-Cl 해리반응에 의해 생성된 Cl원자는 과잉으로 공급된 수소분자와 반응(5a)과 같은 Cl에 의한 H 추출반응이 이루어져 HCl과 함께 H원자가 생성된다. 반응(5a)에 의해 생성된 H원자에 의한 Cl 추출반응(1b), (2b), (3c), (4b)에 의해 CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄를 분해시킨다.

• CH₃Cl initiation decomposition



• CH₂Cl₂ initiation decomposition



• CHCl₃ initiation decomposition



• CCl₄ initiation decomposition



• H abstraction by Cl



3.2. CH₂Cl₂ 분해에 따른 생성물 분포 고찰

과잉수소 주입에 의한 CH₂Cl₂의 반응특성을 규명하기 위해 반응온도(반응시간 1 sec 고정) 및 반응시간(반응온도 725 °C 고정)을 변화시켜 반응물 CH₂Cl₂의 분해 및 주요 생성물 농도 분포를 Figure 3과 4에 각각 나타내었으며, 또한 미량 생성물의 농도 분포는 탄소물질수지로서 Table 2와 3에 나타내었다.

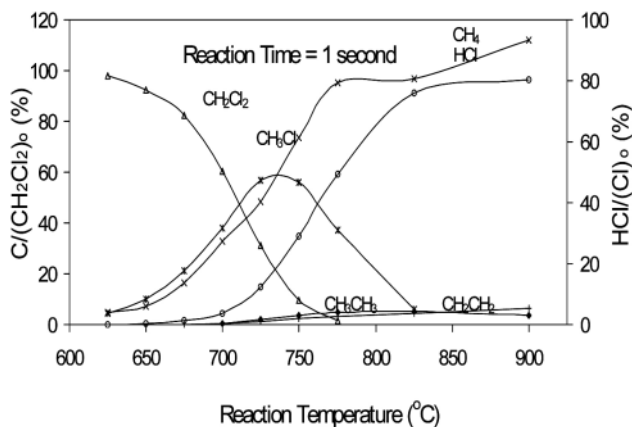
Figure 3에는 반응온도(반응시간 1 sec 고정)에 따른 CH₂Cl₂의 분해 및 생성물의 농도 분포를 나타내고 있으며 Table 2에는 반응온도(반응시간 1 sec 고정)에 따른 탄소물질수지로 미량생성물을 포함한 분석된 모든 화합물의 농도 분포를 나타내었다. 반응시간 1 sec를 기준으로 반응물 CH₂Cl₂는 600 °C 부근에서 분해가 시작되어 780 °C에서 99% 이상 분해되었다. 주요 생성물로 CH₃Cl, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, HCl이 생성되었으며, 미량생성물로는 CHCl₂, CHCl, CH₂CHCl, C₂H₂가 생성되었다. 반응물 CH₂Cl₂가 약 80% 분해되는 740 °C 부근 영역에서는 CH₃Cl이 최고 농도로 생성되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 CH₃Cl의 농도가 감소하는 대신 점차적으로 CH₄의 농도가 증가하였으며, 850 °C 이상의 고온에서는 탈염소화된 생성물인 CH₄, C₂H₄ 및 C₂H₆가 생성되었다. 이는 앞서 설명된 바와 같이 염화탄화수소화합물은 C-Cl이 C-H보다 결합에너지가 작아 C-Cl 분해반응으로 탈염소화되며, 탈염소화된 라디칼은 주입된 수소분자와 반응하여 단계적으로 탈염소화되며 최종적으로 CH₄, C₂H₄, C₂H₆와 같은 탄화수소화합물과 기존의 세정법으로 쉽게 제거될 수 있는 HCl이 생성된다.

Figure 4에는 반응시간(반응온도 750 °C 고정) 변화에 따른 반응물 CH₂Cl₂ 분해 및 주요 생성물 분포를 나타내었으며, Table 3에는 반응시간(반응온도 725 °C 고정) 변화에 따른 미량 생성물을 포함한 분석된 모든 화합물 농도분포를 탄소물질수지로서 나타내었다. 반응온도 750 °C에서 반응시간이 증가함에 따라 반응물 CH₂Cl₂ 농도는 감소하였으며 1차 생성물인 CH₃Cl은 증가하여 0.7 sec에서 가장 높은 농도를 나타내다 감소하기 시작했다. CH₃Cl농도가 감소되기 시작하는 0.7 sec 이후 2차 생성물인 CH₄ 농도는 높게 유지됐으며, 반응시간 1.0 sec 이상에서는 탈염소화된 C₂H₄, C₂H₆의 농도가 점차적으로 증가하였다. 또한 미량 생성물인 C₂HCl₃, CHClCHCl과 C₂H₃Cl은 반응시간 0.7 sec 이전에 최고 농도를 나타내다가 반응시간이 증가함에 감소하며 단계적으로 탈염소 화합물이 증가하기 시작한다. 반응시간에 따른 CH₂Cl₂ 분해와 생성된 중간물질의 분포는 Figure 3의 반응온도에 따른 중간물질 생성분포와 유사한 경향을 나타내고 있다.

Table 2. Carbon Balance with Temperature at Reaction Time 1 s. (CH₂Cl₂ : H₂ = 4 : 96)

Species (mole(%))	Reaction Temp. (°C)							
	625	675	700	725	750	775	825	900
CH ₄	0.1	1.5	4.6	14.8	34.8	59.2	91.1	96.5
C ₂ H ₂	ND	ND	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
C ₂ H ₄	ND	0.1	0.6	1.4	2.3	3.1	4.6	6.4
C ₂ H ₆	ND	ND	0.4	1.9	3.8	4.9	5.1	3.5
CH ₃ Cl	4.6	21.3	38	57	56.1	37.4	3.1	ND
CH ₂ CHCl	ND	0.3	0.6	0.5	0.2	ND	ND	ND
CH ₂ Cl ₂	98	82.3	60.5	31.3	9.8	1.5	ND	ND
CHClCHCl	ND	0.2	0.3	0.1	ND	ND	ND	ND
CHClCCl ₂	ND	0.1	0.1	ND	ND	ND	ND	ND

(ND: < 0.1 carbon mole (%))

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

3.3. 생성물의 주요 반응경로 고찰

반응조건에 따라 정량적으로 분석된 실험결과를 중심으로 반응물질의 분해와 중간생성물질의 분포자료를 이용하여 열화학 이론[17]과 열역학 물성치[3,22-24]를 근거로 주요 반응경로를 고찰하면 다음과 같다.

반응물인 CH₂Cl₂의 가능한 단분자 분해반응중 반응(1) C-Cl 해리 반응 활성화에너지가 80.8 kcal/mole[17,25]로, 반응(2) HCl 제거반응 105 kcal/mole에[26] 비해 훨씬 낮아 반응 (1)이 CH₂Cl₂ 분해에 지배적인 역할을 한다.



CH₂Cl₂ 분해반응이 진행됨에 따라 1차 중간생성물로 가장 많이 생성되는 CH₃Cl은 반응(1)에 의해 생성된 CH₂Cl 라디칼이 다량의 수소 분자 기체조성(96%)과 반응(3)에 의해 생성된다.

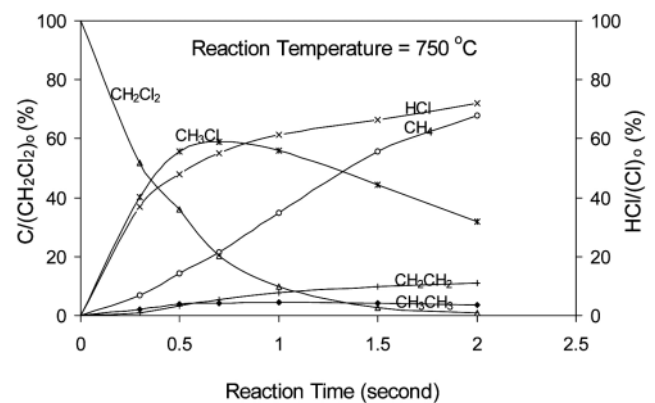


또 다른 CH₂Cl₂ 분해반응임과 동시에 CH₃Cl 생성반응경로는 반응

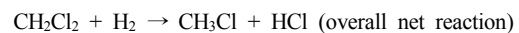
Table 3. Carbon Balance with Time at Reaction Temperature 725 °C. (CH₂Cl₂ : H₂ = 4 : 96)

Species (mole(%))	Reaction Temp. (°C)					
	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0
CH ₄	2.5	5.2	8.5	14.8	26.3	36.4
C ₂ H ₂	ND	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C ₂ H ₄	0.3	0.8	1.1	1.4	1.5	1.4
C ₂ H ₆	0.1	0.4	0.9	1.9	3.3	4.0
CH ₃ Cl	24.6	37.8	47.1	57	61.2	57.3
C ₂ H ₃ Cl	0.6	0.8	0.8	0.5	0.2	ND
CH ₂ Cl ₂	73.4	58.1	47.1	31.3	17.1	8.8
CH ₂ CCl ₂	0.1	0.2	0.2	ND	ND	ND
CHClCHCl	0.4	0.3	0.2	0.1	ND	ND
C ₂ HCl ₃	0.2	0.2	0.1	ND	ND	ND

(ND: < 0.1 carbon mole (%))

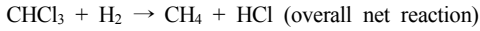
**Figure 4. Product distribution vs. reaction time in CH₂Cl₂/H₂.**

(1)에 의해 생성된 Cl원자가 반응(4)와 같이 과량으로 주입된 수소분자와 반응하여 H원자를 생성하여 반응(5)와 (6)과 같은 반응경로에 의해 CH₃Cl이 생성된다. 반응(5)와 (6)에서와 같이 H원자는 반응(5)에서 소비되거나 반응(6)에서 다시 생성됨으로 순반응에서는 활성화도가 큰 H원자는 소비되지 않고 계속적으로 반응에 참여함으로 CH₂Cl₂ 분해반응 촉매 역할을 하게 된다. 이와 같은 반응은 열화학적으로 안정된 염소화합물을 분해시키는 중요한 반응이다.



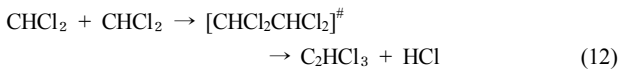
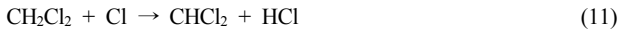
본 연구의 최종 생성물중에 하나인 CH₄ 생성반응은 CH₃Cl 생성반응경로와 매우 유사하며, CH₄ 분해 활성화에너지는 105 kcal/mol[17]로 매우 높아 본 연구의 반응온도영역에서는 분해되지 않아 Figure 3과 같이 CH₄ 농도 감소현상은 나타나지 않고 있다.



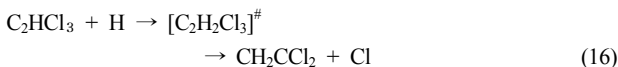
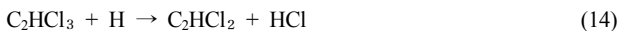
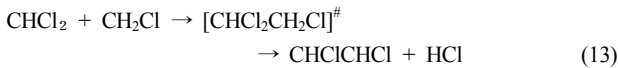


chloroethylene은 이중결합으로 C-Cl 간의 결합에너지가 커서 열화학적으로 안정된 화합물로 본 실험의 반응온도영역에서는 단순 단분자반응에 의한 C-Cl 분해반응속도가 느려 대부분 이들 화합물 분해반응은 반응온도가 증가함에 따라 활성도가 큰 H원자에 의한 이원자반응(bimolecular)에 의해 단계적인 탈염소 반응이 진행된다[23,27].

C₂HCl₃ 주요생성반응경로는 반응(1)에 의해 생성된 활성도가 큰 Cl 원자가 다량 생성되어 반응(11)과 같이 반응물 CH₂Cl₂의 H 추출반응에 의해 CHCl₂ 라디칼이 생성되어 반응(12)와 같은 CHCl₂+CHCl₂의 결합반응에 의해 생성되는 활성복합체인 CHCl₂CHCl₂가 4 member ring HCl 제거반응에 의해 C₂HCl₃가 생성되나 농도가 낮은 라디칼과 라디칼의 반응이므로 생성량은 미량이다[28].



CHClCHCl과 CH₂CCl₂ 생성의 주요반응경로는 반응(11)에 의해 생성된 CHCl₂ 라디칼이 반응(1)에 의해 생성된 CH₂Cl 라디칼과 반응하여 생성된 활성복합체가 반응(13)과 같이 반응한 후 HCl이 제거되어 CHClCHCl 또는 CH₂CCl₂가 생성되며, 또한 H원자에 의한 Cl 추출반응(반응(14), (15))과 H첨가 교체치환반응(16)에 의해 CH₂CCl₂ 또는 CHClCHCl이 생성되나 농도가 낮은 라디칼과 라디칼의 반응이므로 미량 생성된다.



C₂H₃Cl 생성 반응경로는 반응(1)에 의해 생성된 CH₂Cl 라디칼이 CH₂Cl + CH₂Cl 결합반응에 의해 CH₂ClCH₂Cl로 생성된 후 반응(17)과 같이 C₂H₃Cl로 전환된다. 또한 반응(11)에 의해 생성된 CHCl₂과 CH₃ 라디칼의 결합반응에 의해 CHCl₂CH₃로 생성된 후, 반응(18)과 같이 C₂H₃Cl로 전환된다. 그외 C₂H₃Cl 생성 반응경로는 H원자에 의한 반응으로 반응(14), (15), (16)과 같은 유사한 반응으로 반응(19), (20), (21)에 의해 C₂H₃Cl이 생성된다.

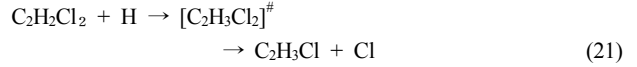
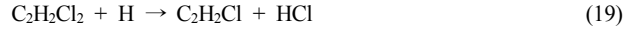
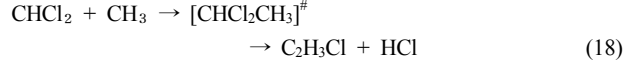
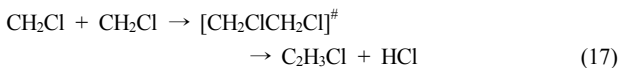
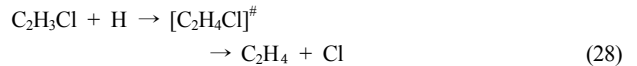
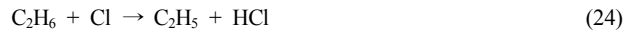
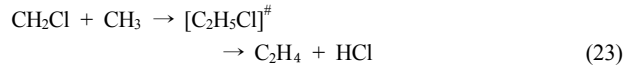


Figure 3에서 나타난 바와 같이 고온 반응조건에서 생성되는 탈염소화된 화합물 중 C₂H₄와 C₂H₆는 CH₄가 생성되기 시작하는 650 °C부근부터 생성되기 시작하여 온도가 증가함에 따라 완만하게 증가했다. C₂H₄와 C₂H₆ 주요 생성경로는 다음과 같으며 탈염소과정에서 생성된 CH₃, CH₂Cl 라디칼은 라디칼 결합반응에 의해 C₂H₆와 C₂H₄가 생성된다.



앞에서 반응조건에 따라 정량적으로 분석된 실험결과를 중심으로 반응물 분해와 생성물 분포 특성을 고찰하여 열화학이론[17]과 열역학 물성치[3,22-24]를 근거로 생성물의 반응경로를 제시하였으며 주요 생성물질을 기준으로 반응경로를 요약하여 Figure 5에 나타내었다.

낮은 반응온도에서 생성되는 1차 중간생성물인 CH₃Cl, C₂HCl₃, C₂H₂Cl₂, C₂H₃Cl은 Figure 5와 앞에서 설명되어진 바와 같이 CH₂Cl₂ 분해시 생성되는 CH₂Cl 라디칼과 Cl 원자에 의한 주입된 반응물인 CH₂Cl₂와 H₂와 반응하여 생성되는 활성도가 큰 CHCl₂와 H 생성에 의해 활성도가 큰 이들 라디칼의 결합반응과 주입된 반응물인 CH₂Cl₂와 H₂와 반응하여 생성되며, 이들 중간생성물들은 H 원자에 의한 추출반응과 H첨가 교체치환반응(replacement reaction)에 의해 단계적인 탈염소화 연쇄반응을 거쳐 탈염소화된 청정연료인 CH₄, C₂H₆, C₂H₄와 탈염소 반응 부산물인 HCl이 생성되는데 이는 기존의 대기오염 물질 세정방법으로 쉽게 제거할 수 있다.

4. 결 론

과잉수소 반응조건하에서 dichloromethane (DCM: CH₂Cl₂)의 열분해 생성물질의 반응경로를 규명하기 위해서 등온 관형반응기를 이용

참고 문헌

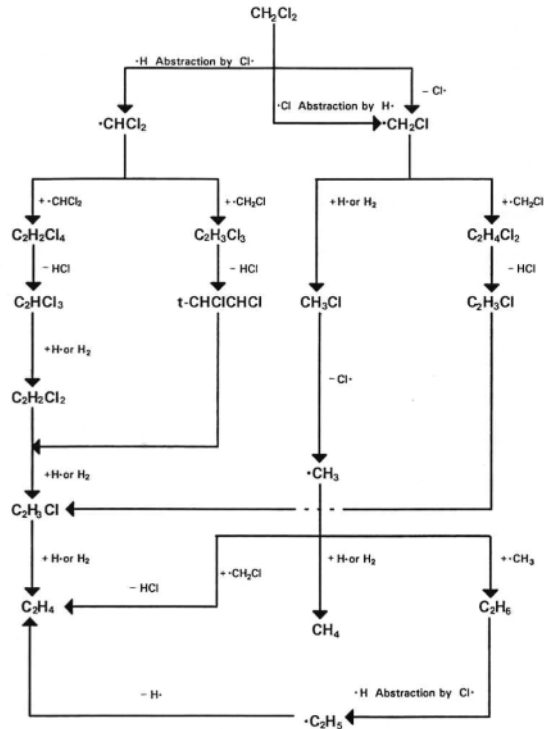


Figure 5. Major reaction pathway for intermediate products in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$.

하여 무산소, 1 atm, 반응온도 525~900 °C, 반응시간 0.3~2.0 sec에서 반응을 수행하였다. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_2$ mole 비는 전 실험구간에서 4 : 96으로 유지하였으며 반응물 CH_2Cl_2 분해 및 생성물 분포특성을 고찰하였다. 반응시간 1 sec를 기준으로 반응물 CH_2Cl_2 는 600 °C 부근에서 분해가 시작되어 780 °C에서 99% 이상 분해되었다. 반응물 CH_2Cl_2 가 약 80% 분해되는 740 °C 근처 영역에서는 CH_3Cl 가 최고 농도로 생성되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 CH_3Cl 의 농도가 감소하는 대신 점차적으로 CH_4 의 농도가 증가하였으며, 850 °C 이상의 고온에서는 탈염소화된 생성물인 CH_4 , C_2H_4 및 C_2H_6 가 생성되었다. 미량 생성물로는 CHCl_2 , CHClCHCl , CH_2CHCl , C_2H_2 가 생성되었다. 이는 열화학적 안정성 측면에서 염소화정도가 적을수록 chloromethanes의 C-Cl의 결합에너지가 커진다는 것과 일치함을 보여주었다. 반응물질 분해와 생성물의 반응경로를 규명하기 위해 반응조건에 따른 실험결과자료를 이용하여 열화학적 이론과 열역학 물성치를 근거로 생성물의 단계적인 탈염소화 반응과정과 주요 반응경로를 제시하였다.

1. D. J. Pausteinbach, The Risk Assessment of Environmental and Human Health Hazards, John Wiley & Sons (1990).
2. Y. S. Won, B. W. Park, B. S. Ahn, and K. Y. Park, *J. Soc. Waste Management*, **16**, 187 (1999).
3. Y. S. Won and J. W. Bozzelli, *Combust. Sci. Tech.*, **85**, 345 (1992).
4. Y. P. Wu and Y. S. Won, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 775 (2003).
5. Y. P. Wu and Y. S. Won, *J. Hazardous Materials*, **B105**, 63 (2003).
6. Y. P. Wu and Y. S. Won, *Combustion and Flame*, **122**, 312 (2000).
7. Y. S. Won, D. H. Han, T. Stuchinskaya, W. S. Park, and H. S. Lee, *Radiation Phys. Chem.*, **63**, 165 (2002).
8. D. H. Han, Y. S. Won, T. Stuchinskaya, and W. S. Park, *Radiation Phys. Chem.*, **67**, 51 (2003).
9. Y. S. Won, *J. KSEE*, **15**, 527(1993).
10. Y. S. Won and S. P. Choi, *J. KSEE*, **17**, 167 (1995).
11. 환경부, 폐기물관리법 (2006).
12. J. M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed. McGraw Hill Co. (1981).
13. S. C. Chuang and J. W. Bozzelli, *Environ. Sci. Tech.*, **20**, 568 (1986).
14. S. C. Chuang and J. W. Bozzelli, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des.*, **25**, 317 (1986).
15. G. P. Semeluk and R. B. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3793 (1954).
16. G. P. Semeluk and R. B. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 46 (1957).
17. S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley & Son (1976).
18. Y. S. Won, B. W. Park, B. S. Ahn, and K. Y. Park, *J. Soc. Waste Management*, **15**, 40 (1998).
19. P. H. Taylor and B. Dellinger, *Environ. Sci. Tech.*, **22**, 438 (1988).
20. B. Dellinger, J. L. Torres, W. A. Rubey, D. L. Hall, and J. L. Graham, EPA-600/S2-84-138 (1984).
21. I. P. Herman, F. Magnotta, and R. J. Buss, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1789 (1983).
22. M. Weissman and S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 307 (1984).
23. P. H. Taylor, B. Dellinger, and D. A. Tirey, *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 1051 (1991).
24. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed. McGraw Hill (1988).
25. M. Weissman and S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **87**, 243 (1983).
26. D. W. Setser and T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5799 (1985).
27. J. L. Graham, D. L. Hall, and B. Dellinger, *Environ. Sci. Tech.*, **20**, 703 (1986).
28. Y. S. Won and J. W. Bozzelli, *Am. Soc. Mech. Eng.*, HTD **104**, 131 (1988).