

폴리에틸렌의 열분해 Kinetics

차 왕 석[†]

군산대학교 환경공학과
(1998년 12월 28일 접수, 1999년 2월 13일 채택)

Thermo-Degradation Kinetics of Polyethylene

Wang Seog Cha[†]

Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Koeea
(Received December 28, 1998; accepted February 13, 1999)

요 약: 폴리에틸렌 열분해실험을 반응기 크기가 10 cm³인 스테인레스 스틸 반응기에서 수행하였으며 이때 반응온도는 390~450 °C이었다. 열분해생성물인 반응생성물과 기체생성물을 분리하여 채취하였고 각 생성물의 분자량분포는 HPLC-GPC와 GC분석을 통해 얻었다. 열분해반응의 개시-종료, 전파-비전파반응, 즉 수소탈취반응, 사슬절단, 고분자물질과 라디칼과의 결합반응 등을 설명할 수 있는 random, spccific 생성물의 분자량분포에 대한 distribution balance식을 제안하였다. 말단절단 과정에 의해 저분자량의 비응축성 기체생성물(C1~C5)이 생성되었으며 이 기체생성물의 평균분자량은 38이었다. 무작위절단과 말단절단의 속도매개변수 중의 하나인 활성화에너지는 각각 35, 17 kcal/mole 이었다.

Abstract: Pyrolysis of polyethylene was carried out in the stainless steel reactor of internal volume of 10 cm³. Pyrolysis reactions were performed at temperature 390~450 °C and the pyrolysis products were collected separately as reaction products and gas products. The molecular weight distributions(MWDs) of each product were determined by HPLC-GPC and GC analysis. Distribution balance equation for MWDs of random and specific products were proposed to account for initiation-termination and propagation-depropagation, such as hydrogen abstraction, chain cleavage, coupling of polymer and radical. A separate chain-end scission process produces low molecular weight noncondensable gases(C1 through C5) of average molecular weight 38. Activation energies of the random-chain scission and chain-end scission rate parameters, respectively, were determined to be 35, 17 kcal/mole.

Key words: Polyethylene Pyrolysis, MWD, Distribution Balance Equation, Random-chain Scission, Chain-end Scission

1. 서 론

플라스틱류는 제품특성상 폐기된 순간에도 자연환경 속에서 쉽게 분해되기 어렵고 부피가 커서 취급이 용이하지 않으나, 높은 에너지 잠재력을 지니고 있어서 에너지 재활용 기술에 의하여 물질 및 에너지 회수 가능성이 크며 경제성 측면에서도 그 타당성이 우수한 것으로 평가되고 있다[1].

현재 플라스틱류는 소각에 주로 의존하는데 이 방법은 배출가스에 의한 이차 공해유발을 야기하는 문제점이 있다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하고자 신기술인 열분해에 관한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다[2,3]. 열분해공정의 효율적인 운전과 설계를 위해 열분해 메카니즘 및 반응속도에 관한 연구가 선행되어야 한다.

열분해, 중합반응 등을 포함하는 많은 탄화수소나 고분자 반응은 결합의 절단과 부가반응이 일어나는 라디칼반응이며 이러한 반응은 다양한 분포를 갖는 혼합물이 생성된다는 것이 특징이다[4].

Rice-Herzfeld 연쇄반응에 따르면 기본적인 반응단계는 개시, 전파, 수소탈취(H-abstraction), 종결단계로 이루어지며 연쇄반응에 의해 생성되는 각 단계별 생성물은 단량체, 올리고머, 고분자와 라

디칼의 형태로 존재한다. 여기서 수소탈취반응은 안정한 위치에 있는 수소원자를 뺏어냄으로써 라디칼이 안정화되는 반응을 나타내는데 분자간 반응(2분자:bimolecular)과 분자내 반응(backbiting reaction)이 있다. 라디칼반응에 의해 생성된 다양한 성분의 혼합물은 얻어진 각 성분의 분자량분포와 분자량분포의 모멘트에 의해 수평균분자량(Mn), 중량평균분자량(Mw), 0차, 1차, 2차 모멘트를 통해 특징지어진다[5].

일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 열중량분석법은 휘발성분의 감소속도를 수평균분자량에 대한 적절한 관계식으로 표현할 수 있는 정보를 제공하나 이 정보는 적용되는 시료가 수 mg 정도 밖에 되지 않아 라디칼반응에 의한 열분해반응의 메카니즘과 반응속도에 대한 제한적이고 기본적인 자료수준 밖에 되지 못한다는 단점이 있다[6].

이와는 달리 HPLC-GPC 방법은 제한성이 따르는 다른 방법과는 달리 반응과정중 모든 고분자물질의 분자량분포에 대한 자료와 분자량분포로부터 구한 수평균분자량, 중량평균분자량, 0차 모멘트, 1차 모멘트, 다분산성 등에 관한 정보를 제공함으로써 고분자 열분해에 대한 메카니즘과 반응속도를 해석가능하게 해준다[7,8].

본 연구에서는 라디칼반응에 의한 무작위절단과 말단절단에 대한 반응속도를 파악하고자 개방계 반응기(bomb reactor)를 이용하였으며 HPLC-GPC와 GC를 사용하여 생성물의 분자량분포와 각 모멘트 값을 구하였다. 모멘트 값들을 이용하여 라디칼반응의

[†] 주 저자 (e-mail: wscha@knusun1.kunsan.ac.kr)

개시, 전파, 종결, 수소원자 탈취단계를 설명할 수 있는 distribution balance 식을 제안하였고 이러한 수학적인 모델을 이용하여 실험결과를 해석하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 Figure 1과 같으며 반응기는 용융염 용기 (molten salt bath)에 잠기게 하였다. 반응기는 직경 1.27 cm, 높이 15 cm의 원통형 스테인레스 스틸을 사용하였으며 상부에 열전대를 설치하여 반응 중 온도변화를 측정할 수 있도록 하였다. 반응기 상부에 직경 0.16 cm의 스테인레스 스틸 튜브를 연결하여 기체생성물이 상압에서 외부로 자유롭게 배출될 수 있도록 하였으며 기체생성물은 기체생성물 채취용기를 통해 채취하였다. 반응기로부터 기체생성물 채취용기로 이어지는 연결부위는 반응기 온도보다 약 5 °C 정도 높게 유지하여 중간에 저분자량 물질이 응축되지 않도록 하였다. 사용한 용융염은 질산칼륨, 아질산나트륨, 질산나트륨을 몰비로 7:7:1로 혼합하여 사용하였다. 용융염을 녹이기 위해 3 kW의 전기히터를 사용하였고 온도는 온도조절계를 통해 ±1 °C 범위내로 조절하였다. 열분해반응 중 반응기에 생성된 반응생성물은 100 μl의 sample loop, refractive index 검지기 (Hewlett-Packard 1047A), 두 개의 GPC column (Waters 10674 column: cross-linked styrene divinylbenzene beads, 10 μm diameter)으로 구성된 HPLC-GPC (Hewlett-Packard 1050)로 분석하였다. 기체생성물은 GC (Perkin-Elmer model 8500, J&W Scientific column : capillary alumina column, 30×0.53 mm)를 이용하여 분석하였다.

2.2. 실험방법

반응기에 폴리에틸렌 시료 2 g을 주입한 후 용융염이 원하는 온도에 도달하면 반응기를 용융염에 잠기게 하여 열분해실험을 실시하였으며, 이때 용기의 온도는 390~450 °C로 다양하게 변경하였다. 반응기는 반응기내 용융된 폴리에틸렌 고분자가 원활히 혼합될 수 있도록 왕복으로 20회전시켰다. 반응기는 적어도 2~3분 이내에 원하는 반응온도까지 도달하였으며 반응시간은 반응기의 온도가 300 °C에 도달할 때의 시간을 반응시작시간으로 정하였다. 반응기의 무게는 최종 반응기내 잔존한 고분자의 무게를 알기 위해 각 실험마다 실험전후로 매번 측정하였다. 열분해실험이 끝난 후 반응기를 용융염으로부터 신속히 빼낸 후 얼음물에 넣어 급냉시켰다.

반응 중에 생성된 반응기의 반응생성물은 HPLC급 1,2,4-trichlorobenzene (TCB, Fisher Scientific)에 녹인 후 HPLC-GPC로 분석하였다. 사용한 용매는 TCB이었으며 column과 검지기의 온도는 50 °C로 유지하였다. n-Hexane, pentadecane, triacontane, pentacontane (Aldrich Co.)을 사용하여 표준곡선을 얻었으며 각 실험마다 주입 폴리에틸렌도 동시에 분석하여 표준곡선과 실험기기의 정확성을 점검하였다. 반응생성물을 HPLC로 분석하기 전에 각 시료를 5~20배 가량 희석하였는데, 이는 HPLC-GPC의 RI 검지기의 최적검지농도가 0.5 g/l이므로 상기의 농도에 맞추기 위함이었다. 분자량분포에서 GPC 지연시간으로부터 분자량을 컴퓨터 프로그램으로 계산하였으며, 실험에서 고분자의 무게와 사용한 용매의 부피를 이미 알고 있으므로 이러한 결과를 이용하여 분자량 분포를 mass/MW로서 계산 및 표현될 수 있다. 몰 분자량분포 (molar MWD)는 각 무게 분자량분포 (mass MWD)를 분자량으로 나누면 얻을 수 있으며 얻어진 몰 분자량분포에 모멘트를 취하면 $a^{(n)}$ 으로 표현되며 여기서 $n=0$ 이면 몰 단위로 표현되고 $n=1$ 이면 무게 단위로 표현된다. 그리고 몰 농도모멘트 (molar concentration

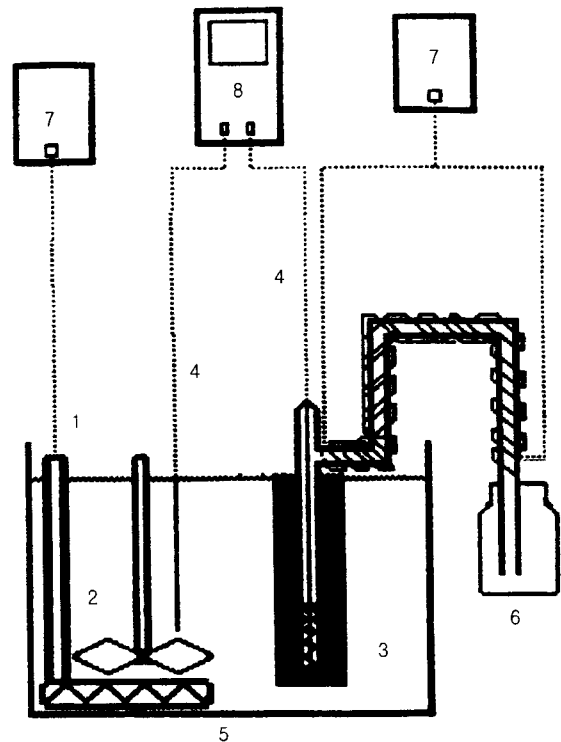


Figure 1. Schematic diagram of polyethylene pyrolysis unit.

- | | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------|
| 1. Electric heater | 2. Agitator | 3. Reactor |
| 4. Thermocouple | 5. Molten salt bath | 6. Gas sampling bag |
| 7. Temperature indicator | 8. Temperature controller | |

moment)는 $a^{(n)} = A^{(n)}/V$ 로 쓸 수 있다. 반응기에 주입하는 원료 폴리에틸렌은 $M_n = 574$, $M_w = 690$, 그리고 밀도가 0.948 g/cm^3 인 HDPE (High Density Polyethylene, Polyscience사 제품)이며 직경이 약 1 mm인 입상형태이다.

3. 수학적 모델

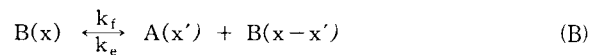
폴리에틸렌 열분해과정 중에 일어나는 중요한 기본반응을 수립하고 이 반응을 continuous-distribution kinetics[9-11]에 기본을 둔 수학적인 모델식으로 표현하고자 한다. 열분해과정 중에 가지달린 사슬형 폴리에틸렌은 다음과 같은 homolytic chain cleavage, radical disproportionation, radical chain cleavage, intramolecular, 그리고 intermolecular hydrogen abstraction 반응이 일어나며 또한 반응기내에서 라디칼과 생성물간에 중합반응도 일어난다[5,12].

상기의 반응들이 일어날 경우 반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

intermolecular hydrogen abstraction :



random-chain scission에 대한 propagation-depropagation :



chain-end scission에서의 intramolecular hydrogen abstraction :



chain-end scission에 대한 propagation-depropagation :

$$B_s(x) \xrightleftharpoons[k_{es}]{k_{fs}} C_s(x) + B(x-x_s) \tag{D}$$

고분자인 A(x,t), 라디칼인 B(x,t)와 B_s(x,t), 그리고 specific product인 C_s(x_s,t)에 대해 distribution balance식을 세우면 다음과 같다.

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_d a(x) + k_p b(x) + k_f \int_x^\infty b(x') \mathcal{L}(x, x') dx' - k_e a(x) \int_0^\infty b(x) dx' \tag{1}$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_{fs} \int_{x_s}^\infty b_s(x') \delta(x' - x_s) dx' - k_{es} c_s(x') \int_0^\infty b(x') dx' \tag{2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial b}{\partial t} = & k_d a(x) - k_p b(x) - k_f b(x) + k_e \int_0^\infty b(x-x') a(x') dx' \\ & + k_f \int_x^\infty b(x') \mathcal{L}(x, x') dx' - k_e b(x) \int_0^\infty a(x') dx' \\ & - k_{id} b(x) + k_{ib} b_s(x) + k_{fs} \int_{x_s}^\infty b_s(x') \delta[x - (x' - x_s)] dx' \\ & + k_{es} b(x) \int_0^\infty c_s(x') dx' \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial b_s}{\partial t} = & k_{id} b(x) - k_{ib} b_s(x) - k_{fs} b_s(x) \\ & + k_{es} \int_0^\infty c_s(x') b(x-x') dx' \end{aligned} \tag{4}$$

여기서 초기조건은 a(x, t=0) = a₀(x), c_s(x_s, t=0) = 0이다. 상기의 integro-differential식을 모멘트를 취하면[13], 즉 $\int_0^\infty [] x^n dx$ 에 적용하면 다음과 같다.

$$da^{(n)}/dt = -k_d a^{(n)} + k_p b^{(n)} + k_f Z_{no} b^{(n)} - k_e a^{(n)} b^{(0)} \tag{5}$$

$$dc_s^{(n)}/dt = k_{fs} x_s^{(n)} b_s^{(0)} - k_{es} c_s^{(n)} b^{(0)} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} db^{(n)}/dt = & k_d a^{(n)} - k_p b^{(n)} - k_f b^{(n)} + k_e \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} b^{(j)} a^{(n-j)} \\ & + k_f Z_{no} b^{(n)} - k_e b^{(n)} a^{(0)} - k_{id} b^{(n)} + k_{ib} b_s^{(n)} \\ & + k_{fs} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} (x_s)^j (-1)^j b_s^{(n-j)} + k_{es} b^{(n)} c_s^{(0)} \end{aligned} \tag{7}$$

$$db_s^{(n)}/dt = k_{id} b^{(n)} - k_{ib} b_s^{(n)} - k_{fs} b_s^{(n)} + k_{es} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} c_s^{(j)} b^{(n-j)} \tag{8}$$

여기서 n=0, 1, 2일 때 Z_{no}=1, 1/2, 1/3이다[7]. 그리고 specific product는 분자량 x_s를 갖는 특정한 크기의 단량체를 표시하므로 c_s(x, t) = c_s⁽⁰⁾(t)δ(x-x_s)로 쓸 수 있고 아울러 c_s⁽ⁿ⁾ = x_sⁿ c_s⁽⁰⁾로 쓸 수 있다.

라디칼 생성물에 대해 QSSA (Quasi Steady State Approximation)을 적용하고 n=0로 하면 반응기내 각 성분의 몰수를 나타내는 0차 모멘트를 얻을 수 있다.

$$da^{(0)}/dt = -k_d a^{(0)} + k_p b^{(0)} + k_f b^{(0)} - k_e a^{(0)} b^{(0)} \tag{9}$$

$$dc_s^{(0)}/dt = k_{fs} b_s^{(0)} - k_{es} c_s^{(0)} b^{(0)} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} db^{(0)}/dt = & k_d a^{(0)} - k_p b^{(0)} - k_f b_s^{(0)} + k_{ib} b_s^{(0)} \\ & + k_{fs} b_s^{(0)} + k_{es} b^{(0)} c_s^{(0)} = 0 \end{aligned} \tag{11}$$

$$db_s^{(0)}/dt = k_{id} b^{(0)} - k_{ib} b_s^{(0)} - k_{fs} b_s^{(0)} + k_{es} c_s^{(0)} b^{(0)} \tag{12}$$

상기 식의 (11)식과 (12)식을 더하면 다음식을 얻는다.

$$b^{(0)} = (k_d/k_p) a^{(0)} \tag{13}$$

(13)식을 (9)식에 대입하여 적분하면 다음 (14)식을 얻을 수 있다.

$$a^{(0)}(t) = \exp(k_g t) / [(\exp(k_g t) - 1) k_e / k_f + 1/a_0^{(0)}] \tag{14}$$

여기서 초기조건인 p⁽⁰⁾(t=0) = p₀⁽⁰⁾이고 k_g = k_fk_d/k_p이다. (13)식을 (12)식에 대입하여 적분하면 식 (15)를 얻는다.

$$b_s^{(0)}(t) = b^{(0)}(k_{id} + k_{es} c_s^{(0)}) / (k_{fs} + k_{id}) \tag{15}$$

(13)식과 (15)식을 (10)식에 대입하여 적분하면

$$\begin{aligned} c_s^{(0)}(t) = & (k_{fs} k_{id} / k_{es} k_{id}) \{ 1 - [k_f / (k_f + k_e a_0^{(0)}) \\ & (\exp(k_g t) - 1)]^{(k_e k_{id} / k_f (k_e + k_{id}))} \} \end{aligned} \tag{16}$$

을 얻을 수 있으며 이때 초기조건인 c_s⁽⁰⁾(t=0) = 0이다. 여기서 k_{fs} ≪ k_{id}일 경우 식 (16)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} c_s^{(0)}(t) = & (k_{fs} k_{id} / k_{es} k_{id}) \{ 1 - [k_f / (k_f + k_e a_0^{(0)}) \\ & (\exp(k_g t) - 1)]^{(k_e / k_f)} \} \end{aligned} \tag{17}$$

그리고 무작위절단과 말단절단이 일어나는 반응에서 오랜 시간이 경과하였을 경우 평형관계로부터 0차 모멘트에 대한 관계식은 다음과 같이 쓸 수도 있다.

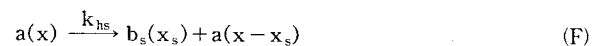
$$a^{(0)}(t \rightarrow \infty) = a_\infty^{(0)} = k_f / k_e \tag{18}$$

$$c_s^{(0)}(t \rightarrow \infty) = c_{s\infty}^{(0)} = k_{fs} k_{id} / k_{es} k_{id} \tag{19}$$

4. 결과 및 고찰

일반적으로 반응기에서 고분자 열분해시 무작위절단과 말단절단 등의 반응이 일어나 반응기내 고분자 혼합물의 성장과 분자량분포가 시간에 따라 변하며 이러한 분자량분포의 변화는 수평균분자량, 중량평균분자량, 0차 모멘트, 1차 모멘트, 다분산성 등의 특성치의 변화로 이어진다. 따라서 본 결과에서는 반응생성물과 기체생성물을 HPLC-GPC와 GC로 분석 및 해석하여 반응기내 고분자 혼합물의 상태를 나타내는 특성치를 얻고 이 특성치를 이용하여 고분자 열분해 반응속도를 해석하고자 하였다.

본 실험조건하에서 얻은 자료를 이용하여 폴리에틸렌 열분해를 해석하기 위해 A~D의 반응식을 비가역적으로 보다 단순화시키면 다음과 같이 된다.



상기식은 다음과 같은 이유로 간단화 될 수 있다. 다른 반응에 비해 2분자반응의 발생 가능성이 낮고 전환율도 낮으므로 반응기에서 열분해된 고분자와 라디칼간의 재중합반응은 무시할 수 있으며 [5], 실험이 상압하에서 이루어졌고 specific product의 고회발성 때문에 원료고분자 또는 열분해로 인해 생성된 고분자물질과 specific

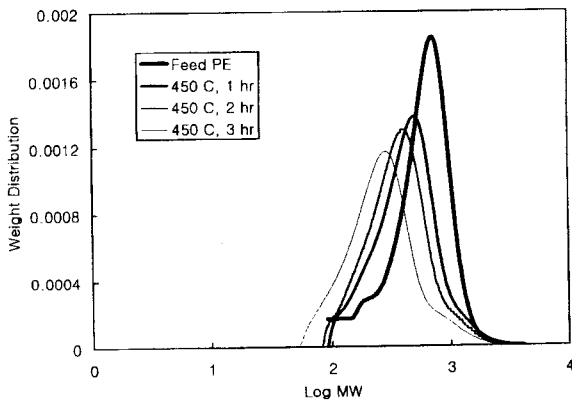


Figure 2. Normalized molecular weight distribution of pyrolysis products for 0~3 hr at 450 °C.

product간의 재중합반응도 무시될 수 있다.

Random product, $a(x)$ 와 specific product, $c_s(x_s)$ 에 대한 0차 모멘트는 식 (14)에 $k_e = k_r = 0$ 를 적용하면 얻을 수 있다.

$$a^{(0)}(t) = a_0^{(0)} \exp(k_g t) \quad (20)$$

$$c_s^{(0)}(t) = (k_{gs}/k_g) a_0^{(0)} [\exp(k_g t) - 1] \quad (21)$$

여기서, $k_{gs} = k_{fs} k_d k_{id} / (k_D (k_{fs} + k_{id}))$ 이며, $k_r t \ll 1$ 이면 식 (21)의 $\exp(k_g t)$ 는 급수형태로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\exp(k_g t) \cong 1 + k_g t \quad (22)$$

식 (22)를 식 (21)에 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$c_s^{(0)}(t) = k_{gs} a_0^{(0)} t \quad (23)$$

이 결과는 단순화된 반응 (E), (F)에 대해 Wang[7] 등이 유도한 결과와 일치하며 아울러 현재까지의 유도과정이 라디칼 메카니즘을 비교적 잘 설명해 줌을 입증하고 있다.

Figure 2는 반응온도 450 °C에서 각 조업시간 경과 후 반응기에 남아 있는 반응생성물을 HPLC-GPC로 분석하여 얻은 분자량 분포를 조업시간에 따라 나타낸 그림이다. 전체적으로 분자량 분포곡선에서 특정크기의 단량체 생성을 나타내는 어떠한 피크도 보이지 않는 완만한 곡선형을 이루고 있으며, 조업시간이 증가할수록 분자량분포곡선이 점차 저분자량쪽으로 이동함을 알 수 있는데 이는 반응기내 고분자물질이 열분해되어 저분자물질로 됨을 나타낸다. 이러한 사실을 확인하고자 각 반응시간 후 반응기를 분해하여 생성물을 육안으로 관찰한 결과 반응시간이 증가할수록 투명한 왁스 성분이 훨씬 더 증가함을 알 수 있었다. 반응생성물과 라디칼 간 중합반응이 일어나면 분자량분포에서 원료 폴리에틸렌에서는 나타나지 않는 곡선이 고분자량 범위에서 나타나야 하나 본 그림에서는 이러한 징후가 보이지 않고 있다. 그래서 반응식 A~D를 비가역적으로 단순화시켜 얻은 식 (20), (21)에 대한 가정조건, 즉 반응생성물과 라디칼 간의 중합반응, 반응생성물과 specific product 간의 중합반응을 무시한 가정조건이 타당함을 입증해 주고 있다.

Figure 3은 반응생성물의 수평균분자량 변화를 조업온도와 시간에 따라 나타낸 그림이다. $Mn = a^{(1)}/a^{(0)}$ 로 표시되며 $a^{(1)}$ 은 1차 모멘트로서 반응기내 잔존하는 고분자물질의 무게를 표시하며 $a^{(0)}$ 는 0차 모멘트로 몰수를 표시한다. 본 실험의 전온도범위에서

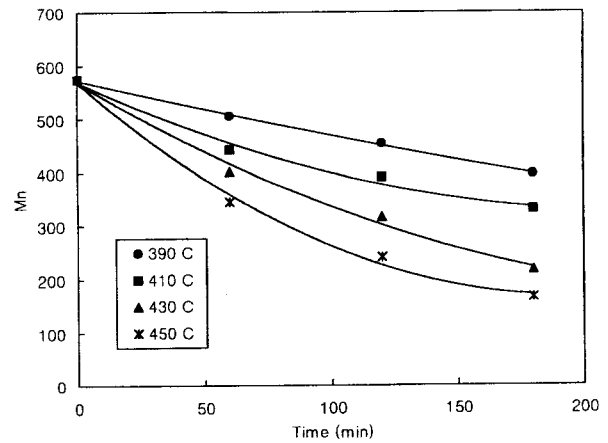


Figure 3. Mn of reaction products for the pyrolysis temperature with time.

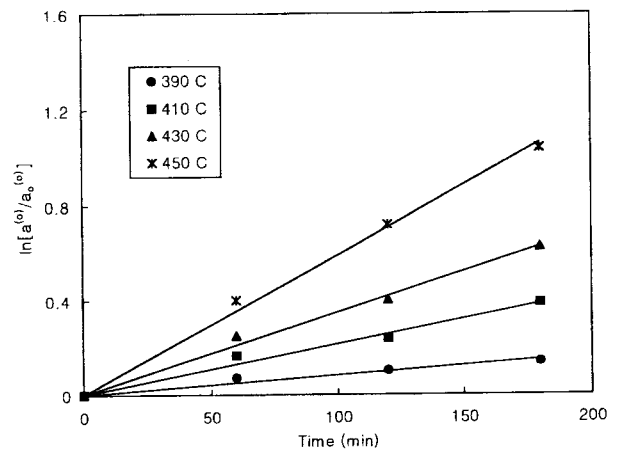


Figure 4. Plot of $\ln [a^{(0)}/a_0^{(0)}]$ versus reaction time.

실험한 결과를 살펴보면 말단절단에 의한 반응생성물의 무게감소는 3~15% 정도로 그리 크지 않은 편이다. 수평균분자량의 분자량을 나타내는 반응기내 반응생성물 무게의 감소가 크지 않은 상태에서 수평균분자량의 감소가 11~70%에 이르는 원인은 분모항인 반응생성물 몰수의 급격한 증가 때문이다. 따라서 반응생성물의 몰수의 증가는 고분자반응물의 열분해 증가를 표시하며 궁극적으로 무작위절단의 증가를 나타낸다. 이러한 무작위절단은 반응온도와 시간이 증가할수록 증가함을 보여주고 있다.

Figure 4는 식 (20)을 이용하여 무작위절단에 대한 속도계수(k_g)를 얻기 위해 반응생성물의 0차 모멘트, $\ln [a^{(0)}/a_0^{(0)}]$ 를 조업온도와 시간에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 기울기가 무작위절단의 속도계수, 즉 k_g 이다. 그리고 반응의 초기 60분이 경과한 지점의 값이 60분, 120분이 경과한 지점에서의 값보다 모든 온도범위에서 약간 높은 값을 보여 주고 있다. 이는 폴리에틸렌의 주사슬에 비교적 약하게 붙어있는 가지 (weak linked branch)들이 초기에 훨씬 많이 분해되기 때문이다[10].

Figure 5는 반응생성물의 1차 모멘트를 조업시간과 온도에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 반응생성물의 1차 모멘트는 반응기내 잔존하는 반응생성물의 무게를 나타내는데 열분해반응이 진행됨에 따라 저분자량 물질의 생성 및 증발에 의해 전체적으로 무게가 감소함을 보여주고 있다. 본 실험 중 가장 높은 온도인 450 °C에서 3

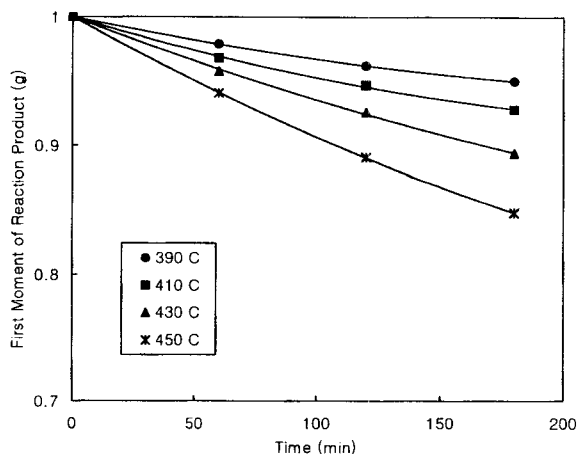


Figure 5. First moment of reaction products for the pyrolysis temperature with time.

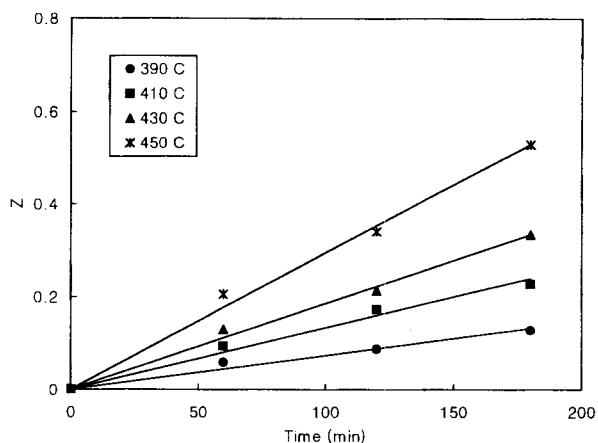


Figure 6. Plot of $Z(=c_s^{(0)}/a_0^{(0)})$ versus reaction time.

시간 동안 열분해시킨 결과 약 15%의 무게감량이 있었다. 궁극적으로 반응생성물의 감소량은 기체생성물의 생성량과 같다. 기체생성물을 GC를 통해 분석한 결과 가스의 조성은 반응온도와 시간에 따라 큰 차이가 없었으며 그 조성은 11% 메탄, 19% 에탄, 22% 프로판, 20% 부탄, 27% 펜탄이었고 몰조성으로부터 구한 수평균분자량은 38이었다.

Figure 6은 (23)식을 이용하여 말단절단에 대한 속도계수 (k_{gs})를 얻기 위해 기체생성물의 0차 모멘트, $[c_s^{(0)}/a_0^{(0)}]=Z$ 를 조업온도와 시간에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 기울기가 말단절단의 속도계수, 즉 k_{gs} 이다. Figure 4에서와 마찬가지로 본 그림에서도 반응의 초기 60분이 경과한 지점의 값이 회귀분석한 직선에서의 값보다 더 높은 값을 보여주고 있는데 이는 전술한 바와 같이 결가지 고분자들이 보다 쉽게 열분해되므로 초기에 거의 대부분 분해되기 때문이다.

Figure 7은 Figure 4와 Figure 6에서 구한 k_g 및 k_{gs} 를 Arrhenius plot한 그림이다. 먼저 k_g 의 경우 그림에서 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있으며 그 값은 약 35 kcal/mole이다. 여기서 $k_g = k_t k_d / k_D$ 이며 이 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_g = E_t + E_d - E_D$$

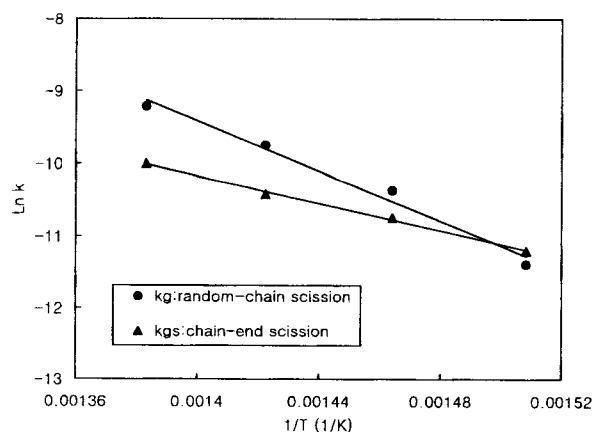


Figure 7. Arrhenius plot for the random-chain and chain-end scission of polyethylene.

E_t , E_d , E_D 값을 다른 연구자들의 결과치를 인용하여 계산하면 약 37 kcal/mole의 값이 나오며 이 값은 본 실험에서 구한 값과 별 차이가 없다.

여기서 $E_t \approx 29$ [4,13], $E_d \approx 8$ [14], $E_D \approx 0$ kcal/mole[15]이다.

그리고 k_{gs} 의 경우도 그림의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있으며 그 값은 약 17 kcal/mole이다.

식 (21)에서 $k_t \gg k_{id}$ 이면 $k_{gs} = k_{ts} k_d k_{id} / k_D (k_{ts} + k_{td}) \approx k_d k_{id} / k_D$ 로 될 수 있다. 상기 식은 $E_{gs} = E_d + E_{id} - E_D$ 로 쓸 수 있으며 E_d , E_{id} , E_D 값을 다른 연구자들의 결과치를 인용하며 약 16 kcal/mole이다. 여기서 $E_d \approx E_{id} \approx 8$ kcal/mole [14], $E_D \approx 0$ kcal/mole[15]이다.

5. 결 론

- 1) Continuous-distribution kinetics로서 라디칼반응의 개시, 전파, 종결, 수소원자 탈취단계를 설명할 수 있었으며 또한 이 방법으로 specific product와 random product 생성반응에 관한 특성치들을 얻을 수 있었다.
- 2) 반응기내 random product의 0차 모멘트는 지수함수적으로 증가하였으며, 이러한 결과는 본 실험에서 제안한 단순화시킨 모델식으로 잘 설명할 수 있었다.
- 3) 말단절단에 의해 주로 비응축성 기체생성물(C1~C5)이 생성되었으며 생성된 기체생성물의 평균분자량은 38이었다.
- 4) Arrhenius plot으로부터 얻은 무작위절단과 말단절단의 활성화에너지는 각각 35, 17 kcal/mole이었다.

사 용 기 호

- a(x) : n-alkane or iso-alkane polymer
- b(x) : radical with an unpaired electron at the chain-end
- b_s(x) : radical formed by intramolecular isomerization of b · (x)
- c_s(x) : monomer or oligomer of Mw x_s, eg, specific product of chain-end scission
- k : reaction rate coefficient (min⁻¹)
- E : activation energy (kcal/mole)

참 고 문 헌

1. 김영성, 선도원, 이영우, 손재익, *화학공업과 기술*, **4**, 238(1994).
2. J. Sgabtai, X. Xiao and W. Zmiercxak, *Energy & Fuel*, **11**, 76(1997).
3. 김영성, *화학공학*, **30**, 133(1992).
4. Y. Kodera, W. S. Cha and B. J. McCoy, *214th ACS National Meeting*, Sep. 8~11, Las Vegas, NV, 1003(1997).
5. Y. Kodera and B. J. McCoy, *AIChE J.*, **43**, 3205(1997).
6. R. W. J. Westerhout, J. Qaanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1955(1997).
7. M. Wang, J. M. Smith and B. J. McCoy, *AIChE J.* **41**, 1521(1995).
8. B. J. McCoy and G. Madras, *AIChE J.*, **43**, 802(1997).
9. R. Aris and G. R. Gavalas, *Phil. Trans. R. Soc., London*, A260, 351(1996).
10. G. Madras, G. Y. Chung, J. M. Smith and B. J. McCoy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2019(1997).
11. G. Madras, J. M. Smith and B. J. McCoy, *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, 349(1996).
12. A. S. Naime, W. S. Cha, J. M. Smith and B. J. McCoy, *Ind. Eng. Chem. Eng. Res.*, **37**, 2582(1998).
13. B. J. McCoy, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2903(1996).
14. R. L. Cotterman, R. Bender and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 194(1985).
15. C. Song, W. C. Lai and H. H. Schoberk, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 534(1994).
16. J. A. Kerr and A. F. Trotman-dickenson, *J. Chem. Phys.*, **19**, 163(1951).
17. M. Lezni, H. Schuh and H. Fisher, *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 705(1979).