

셀룰로오스의 열분해 동역학

I. Peak property 방법을 이용한 DTG 결과로부터 동역학 변수의 결정

Pyrolysis Kinetics of Cellulose

I. Application of peak property method to estimate apparent kinetic parameters from a DTG curve

초 록

새로이 개발된 열분해 동역학변수 결정방법을 사용하여 이를 셀룰로오스 열분해 동역학을 결정하는데 적용하여 그 타당성을 검증하였다. 이 방법은 Peak Property Method (PPM)으로 명명하였으며, 미분 열중량분석 (Derivative Thermogravimetry : DTG) 곡선의 세 극점값인 극점 온도, 극점 높이, 극점 전화율이 특정열분해 반응을 대변한다는 이론에 기초하여 세 극점값과 동역학변수 관계식을 유도하였다. PPM과 기존의 대표적인 동역학 분석방법을 이용하여 셀룰로오스의 열분해 동역학을 분석해 보았으며, PPM에 의해 결정한 이론 DTG 곡선이 실험 곡선과 가장 잘 일치함을 알 수 있었다. PPM은 단일 승온속도 DTG 곡선으로부터 활성화에너지, 전지수인자, 반응차수를 결정할 수 있고, 산정 방식이 용이하나 정확하게 동역학변수를 결정할 수는 새로운 동역학 분석 방법으로 그 활용가치가 높을 것으로 기대된다. 그러나, 본 연구에서 소개한 PPM은 반응모델함수가 Reaction Order (RO) 함수 형태에만 적용할 수 있는 한계를 지니고 있다. 셀룰로오스의 경우 PPM에 의해 산정한 활성화에너지와 복합 승온속도를 이용하여 결정한 활성화에너지가 크게 달랐다. 이는 셀룰로오스의 반응모델함수가 RO 함수가 아님을 반증하고 있다.

주제어 : 셀룰로오스, 열분해, 동역학 분석, Peak Property Method

1. 서론

현 인류의 절대적 의존 자원인 화석연료는 매장량이 한정되어 있고, 지역적으로 편중되어 있어 수급 불안정의 문제점을 드러내고 있다. 최근 선진국에서는 수력, 풍력, 지열, 태양열 등의 대체에너지(renewable energy)개발을 위한 노력이 진행되고 있으며, 최근에는 식물체를 중심으로 한 바이오매스가 유망한 차세대 대체에너지원으로서 그 가능성을 인정받고 있다¹⁾. 바이오매스는 풍력이나 태양열과 같이 단순한 에너지공급원이 아니라 화학공업의 원료(Chemical feedstock)로서 사용될 수 있으므로 화석연료를 대체할 수 있는 유일한 자연발생적 재생가능자원이다²⁾.

바이오매스를 자원으로 활용하기 위한 기술은 가스화, 열분해 등의 열적 기술과 혐기성, 호기성 공정으로 대표되는 생물학적 기술로 구분할 수 있다³⁾. 열적 기술이 생물학적 기술에 비하여 짧은 운전시간과 다양한 형태의 연료 및 화학 물질 회수가 가능하다는 점에서 비추어 볼 때 열분해 기술이 유망한 자원화 전환기술로 평가된다.

더불어 대표적인 바이오매스 중의 하나인 식물은 성장활동 과정에서 온실가스인 CO₂의 흡수효과를 얻을 수 있고, 바이오매스로부터 생산된 1차 또는 2차 연료를 연소하는 과정에서 발생하는 CO₂는 자연계에서 순환된다고 추정하므로 온실가스 산출량에서 제외하고 있다⁴⁾. 그러므로, 바이오매스 연료는 지구온난화 측면에서도 화석연료와 비교하여 바람직하다.

식물체 바이오매스의 주요 구성성분은 셀룰로오즈, 헤미셀룰로오즈, 리그닌으로 구성되어 있다. 셀룰로오즈는 식물체의 종류에 따라 정도의 차이는 있지만 함량비가 가장 높아(40~45%, 건조 질량 기준) 그 동안 많은 연구가 진행되었다⁵⁾. 동역학과 반응모델에 대한 연구도 많이 진행되었으며^{6~8)}, 일반적으로 셀룰로오즈의 열분해 반응은 1차 반응으로 가정하였다. 활성화에너지(Activation energy : E)값은 150.00~221.33 kJ/mol, 전지수인자(Pre-exponential factor : lnA)값은 25.80~40.17 으로 보고되어 있다⁹⁾. 그러나, 반응차수(order of reaction : n)를 1차로 가정함은 분해양상을 단순화하였고, 검증도 이루어지지 않았다. 또한 반응차수의 가정

으로 인하여 E와 A값도 영향을 받게 된다. 그러므로 반응차수를 결정하는 것이 셀룰로오스의 열분해 동역학을 정확하게 결정하는데 필수적이다. 현재까지 열중량 분석결과로부터 반응차수를 직접 결정할 수 있는 유일한 방법은 Freeman-Carroll(FC)에 의한 것이다¹⁰⁾. 그러나 FC 방법은 차분 과정을 거치면서 오차가 증폭되는 경향이 있어 많이 활용되지 못하고 있다^{9,11)}.

최근 본 연구팀은 세 동역학변수인 E, A, n을 동시에 결정할 수 있는 새로운 동역학 분석 방법인 “Peak property method” (PPM)을 개발하였고, 이를 셀룰로오스의 열분해 동역학 분석에 적용하여 PPM의 타당성을 검증하고자 함이 본 연구의 주된 목적이다.

2. 이론적 배경

고체 물질의 열분해에 대한 비등온 동역학 방정식은 식(1)과 같이 표현되며, 열분해 동역학 반응의 특성은 E와 A, 그리고 반응모델함수(Reaction model function: $f(x)$)의 소위 ‘Kinetic Triplet’에 의해 결정된다¹³⁾. 일반적으로 중합체의 열분해 반응모델함수는 RO 함수(Reaction order function)인 $f(x) = (1-x)^n$ 를 적용하고 있다¹⁴⁾. 따라서 식(1)은 식(2)에서 보는 것처럼 정리할 수 있으며, 결국 중합체의 열분해 동역학적 해석을 위해서는 식(2)의 E, A, n을 결정해야 한다.

$$-\frac{dx}{dt} = \beta \frac{dx}{dT} = k(T) f(x) \quad (1)$$

$$-\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (2)$$

2.1. 기존의 동역학 분석 방법

기준에 보고된 비등온 동역학 분석 방법은 구분하는 방식에 따라 다를 수 있으나, 어떤 자료를 활용하느냐에 따라 둘로 구분할 수 있다. 첫 번째는 단일 승온속도

(single heating rate)의 열중량분석(Thermogravimetric Analyzer : TGA) 결과로부터 동역학 변수를 결정하는 방법, 두 번째는 복합 승온속도(multiple heating rate)의 TGA 결과로부터 동역학 변수를 결정하는 방법이다. 단일 승온속도의 TGA 결과를 이용하는 방법은 미분법과 적분법으로 구분할 수 있다. 대표적인 미분법은 Catterjee-Conrad(CC)에 의해 개발된 방법이 있으며¹¹⁾, 미분법의 일종인 차분법은 FC 방법을 꼽을 수 있다¹⁰⁾. 한편 적분법은 식(2)를 적분하여 동역학 변수를 결정하는 방법으로 식(2)의 적분 해석해가 없기 때문에 근사치를 어떻게 결정하느냐에 따라 여러 방법이 소개되었다^{15~18)}. 그러나, 미분법과 적분법은 반응모델함수($f(x)$)에 대한 사전 결정이 이루어져야 하고, 반응모델함수를 RO 함수로 가정하는 사례가 대부분이다. 한편 FC 방법을 제외하고는 n 을 TGA 결과로부터 직접 결정할 수 없기 때문에 사전에 가정하거나 시행착오 방법으로 결정해야 한다¹⁹⁾. 비록 FC 방법이 동역학 변수를 동시에 결정할 수 있으나, 전술한 것처럼 동역학 변수를 기술적으로 산정하는데 어려움이 있다¹¹⁾. 최근에 컴퓨터를 이용하여 TGA 실험결과를 가장 잘 모사하는 세 변수값을 결정하고 있다²⁰⁾. 그러나 이 방법은 동역학 변수값에 대한 사전 지식이 없는 상황에서 실험값의 모사 과정을 거쳐 동역학 변수값을 결정하므로 계산 시간이 많이 필요하고, 동일한 오차 범위 내의 동역학 변수값의 여러 조합을 제시할 수 있어, 과연 어느 것이 맞는 결과인지에 대해 혼돈을 초래할 수 있다.

한편 복합 승온속도의 TGA 결과를 이용하여 동역학변수를 결정하는 대표적인 방법은 Friedman 방법을 꼽을 수 있다. 복합 승온속도 방법은 반응모델함수를 모르는 상태에서도 활성화에너지를 결정할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 Friedman을 제외하고는 활성화에너지 이외에는 결정할 수 없다는 단점을 갖고 있으며, Friedman의 경우는 반응모델함수를 RO 함수로 가정하였기 때문에 반응모델함수가 다른 경우에는 활성화에너지값 이외에는 부정확한 결과를 제시하게 된다.

2.2. Peak Property Method

본 절에서는 단일 승온속도의 미분 열중량분석(Derivative Thermogravimetry : DTG) 결과로부터 동역학 변수를 정확하고 간단하게 결정할 수 있는 새로운 동역학 분석 방법인 PPM을 소개하고자 한다. PPM은 DTG 곡선의 최대 분해속도인 극점

에서의 세 특성값인 극점 분해온도(Peak temperature, T_m , K), 극점 높이(Peak height, $H_m = \alpha x/dT$ at $T = T_m$, K^{-1}) 그리고 극점 전화율 (Conversion at peak temperature, x_m)을 이용하여 동역학 변수를 결정하는 방법이다.

본 방법의 주요 가정은 첫째, 어느 열분해 반응을 특징 지을 수 있는 세 특성값 (T_m , H_m , x_m)의 조합은 유일하다. 둘째, 반응모델함수는 RO 함수 형태이다. 첫째 가정은 이미 여러 연구자에 의해 검증되었다^{21,22}). 그러나, 이를 이용하여 동역학 변수를 결정하는 방법은 제한적으로 소개되었다^{17,21}). 두 번째 가정인 반응모델에 대한 부분은 열분해 대상 물질에 따라 반응모델함수가 달라질 수 있다. 그러므로, RO 함수 형태로 반응모델함수를 일반화함은 논란의 여지가 있다. 그러나 RO 함수 형태가 지금까지 가장 많이 적용되는 형태이므로 본 연구에서도 일차적으로 이를 적용했다. 본 가정에 근거한 PPM의 이론적 배경은 아래에 자세히 서술되어 있다.

수학적으로 DTG 결과의 극점에서 미분값은 제로이며($d^2x/dT^2 = 0$, at $T = T_m$), 이를 정리하면 극점 특성치와 동역학 변수들간의 상관관계는 다음과 같이 표현된다²³).

$$\frac{E}{nRT_m^2(1-x_m)^{1-n}} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (3)$$

한편 H_m 은 식(2)에 의해 아래에서 보는 것처럼 표현된다.

$$H_m = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) (1-x_m)^n \quad (4)$$

식(3), (4)에서 E, A와 극점 세 특성치인 T_m , H_m , x_m 간의 관계는 다음과 같이 결정된다^{21,23}).

$$E = -\frac{nRT_m^2 H_m}{(1-x_m)} \quad (5)$$

$$A = \frac{H_m \beta \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)}{(1-x_m)^n} \quad (6)$$

그러나 n 을 모르는 상황에서는 식(5), (6)에서 E , A 를 결정할 수 없다. 그러므로, 반응차수를 결정할 수 있는 식을 개발하거나, 세 변수와 극점 특성치와의 관계식을 하나 더 찾아내야 한다.

본 연구에서는 n 을 결정하기 위해 다음과 같은 전화율 계수(conversion factor, ϕ)를 이용하였다.

$$\phi_m = \frac{P(u_m)}{[\exp(-u_m)/u_m^2]} \quad (7)$$

여기서 ϕ_m 은 T_m 에서의 전화율 계수이고, u_m 은 E/RT_m , $P(u_m)$ 은 다음과 같이 정의된다.

$$P(u_m) = - \int_{\infty}^{u_m} \frac{\exp(-u)}{u^2} du \quad (8)$$

ϕ_m 은 x_m 과 다음과 같은 관계를 나타내고 있다¹⁶⁾.

$$x_m = 1 - \left\{ 1 + (n-1) \left(\frac{-AE}{R\beta} \right) P(u_m) \right\}^{1/(1-n)} = 1 - \left\{ 1 - \left(\frac{-n-1}{n} \right) \phi_m \right\}^{1/(n-1)} \quad (9)$$

$$x_m \approx 1 - \left\{ 1 - \left(\frac{-n-1}{n} \right) \phi_a \right\}^{1/(n-1)} \quad (10)$$

기존 연구에서 99%신뢰구간의 ϕ_m 은 0.9440 ± 0.0065 ($20 < u_m < 50$)임을 밝혔다²³⁾. 따라서 ϕ_m 대신에 평균값인 $\phi_a (=0.9440)$ 를 대입하면 주어진 x_m 에 대한 n 의 근

사치를 결정할 수 있다(식 10). 이렇게 결정된 n 을 식(5), (6)에 대입하여 E 와 A 를 결정한다. 그러나, n 은 근사치이므로 보다 정확한 값을 구하기 위해 n 값의 수렴이 이루어질 때까지 이러한 계산 과정을 반복하게 된다. PPM에 의한 동역학 변수의 결정 순서는 다음과 같다.

- (1) DTG 곡선으로부터 극점 특성치인 T_m , H_m , x_m 을 결정한다.
- (2) 식(10)로부터 반응차수의 첫 번째 근사치(n_1)를 결정한다.
- (3) T_m , H_m , x_m , n_1 을 식(5), (6)에 대입하여 첫 번째 활성화에너지(E_1)와 전지수인자값(A_1)을 결정한다.
- (4) E_1 을 이용하여 u_{m1} , ϕ_{m1} 을 결정한다. 이때 $P(u_m)$ 은 Simpson법을 적용하여 수치해석적으로 적분·산정한다.
- (5) ϕ_{m1} 을 식(9)에 대입하여 반응차수의 두 번째 근사치(n_2)를 계산한다.
- (6) (3)~(4) 단계를 수행하여 ϕ_{m2} 를 결정하며, 이러한 과정을 $|\phi_n - \phi_{n-1}| \leq 10^{-5}$ 이 만족될 때까지 반복한다.

3. 실험재료 및 방법

시료는 열 및 물질 전달을 최소화하기 위해 분말 형태의 순수하게 정제된 셀룰로오스(BG24EC, Daejung Chem., Ltd.)를 사용하였다. 비등온 동역학 실험은 열중량 분석기(TA Instrument, SDT 2960)를 이용하여 각각 5, 10, 20 K/min의 승온속도로 상온에서 600K까지 가열 분해시켰다. 이때 시료량은 약 7 ± 0.5 mg이었으며, 100 ml/min 유량의 질소를 운반기체로 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 셀룰로오스 비등온 열분해 반응 특성

Fig. 1(a)의 TGA 결과를 살펴보면 셀룰로오스의 열분해 반응은 약 390K 이하에서 전체 질량의 약 4% 정도가 초기에 분해되며, 562K에 이를 때까지는 거의 질량

감소가 없음을 알 수 있다. 이후 약 562~667K 온도 범위에서 급격한 질량 감소가 나타나며 최종적으로 초기량 대비하여 8~10% 정도가 잔류물질로 남는다. 특히 DTG 곡선에서 알 수 있듯이 562~667K 분해 구간에서 단일 피크가 나타나며, 이 구간에서 셀룰로오스의 급격한 분해가 일어나고 있음을 알 수 있다(Fig. 1(b)). 이러한 질량변화의 양상은 셀룰로오스의 구조적 특징에 기인하고 있다. 셀룰로오스 단일 분자는 보통 약 100,000여개의 D-glucopyranose unit들 사이의 β -1,4 결합으로 이루어진 선상 구조(Linear structure)의 다량체(polymer)이다. 그리고 이 단일 분자들이 모여 수소결합을 통해 서로 결합(aggregate)하여 microfibril 형태로 식물체내에 존재하게 된다. 여기서 분자간의 결합은 결정(crystal)과도 같은 결합 특성을 가지는데, 이는 규칙적이고 반복적인 배열을 가지는 셀룰로오스 분자 구조의 특성상 분자들 상호간의 결합 역시 규칙적인 결합 순서와 반복되는 결합위치를 가지게 되기 때문이다²⁴⁾. 따라서 390K이하의 낮은 온도구간에서 관찰되는 질량 감소 현상은 셀룰로오스 분자들 사이의 (또는 분자 내부에서의) 수소결합이 깨지면서 일어나는 탈수반응의 결과로 볼 수 있다. 반면에 562~683K의 온도구간에서의 급격한 질량감소는 다량체의 일종인 셀룰로오스 분자 내부의 단량체들 간의 결합이 깨져 구조가 해체되는 해중합 (Depolymerization) 반응의 결과로 볼 수 있다²⁵⁾. 이론적으로 볼 때, 동일한 단량체들 사이의 결합이 해체되는 만큼, 각 결합의 해체에 필요한 에너지가 유사하므로 좁은 온도 범위(<50K)에서 질량변화가 크게 일어나게 된다고 추정된다.

(a) TGA

(b) DTG

Fig. 1. TGA and DTG curves of cellulose under nitrogen atmosphere at the heating rates of 5, 10, and 20K/min.

4.2. 셀룰로오스 열분해 동역학 변수의 결정

Table 1은 기존 동역학 분석 방법을 적용하여 결정한 n , E , $\ln A$ 값을 도시하고 있다. FC법에 의하면 n , E 는 각각 95% 신뢰구간에서 1.55 ± 0.17 , 324.97 ± 34.48 kJ/mol으로 결정되었다. $\ln A$ 는 60.23 ± 8.07 로 결정하였다.

CC 방법과 Coats-Redfern(CR) 방법의 경우는 앞서 언급했듯이 n 을 가정하거나 또는 결정한 다음에 E 와 A 를 결정하는 방법이므로 FC법으로 결정된 각각의 승온 속도별 n 을 이용하여 E 와 $\ln A$ 를 분석하였다. CC와 CR방법으로 얻어진 E 값은 각각 328.57 ± 34.71 KJ/mol과 317.78 ± 3.23 KJ/mol이며, $\ln A$ 는 60.23 ± 8.07 과 56.07 ± 1.63 이다.

Table 1. Pyrolysis kinetic parameters of cellulose estimated by typical analytical methods

복합 승온속도 방법인 Friedman방법의 경우 n 과 E 값이 각각 1.80, 189.18 ± 18.36 KJ/mol, $\ln A$ 는 34.05 ± 0.61 으로 결정되었으며, Kissinger 방법과 Ozawa 방법을 적용한 경우 E 값은 183.62 kJ/mol과 186.75 ± 2.82 kJ/mol으로 결정되었다. 복합 승온속도의 TGA 결과를 이용하는 방법으로 얻어지는 E 값이 단일 승온속도의 TGA 결과로부터 결정한 E 값에 비하여 상당히 작게 계산됨을 알 수 있다.

한편 본 연구에서 개발한 PPM을 이용한 셀룰로오스의 열분해 동역학 결과를 결정하기 위해서 DTG 곡선의 극점 특성치를 Table 2에서 보는 것처럼 승온속도별로 결정하였다. 이를 활용하여 결정한 승온속도별 동역학 변수의 결과는 Table 3에 도시하였다.

Table 2. Peak properties of DTG curves for the pyrolysis of cellulose

PPM을 이용하여 얻어진 셀룰로오스의 열분해 동역학 변수값은 평균 n 과 E 값은 각각 95% 신뢰구간에서 1.54 ± 0.01 및 309.57 ± 9.35 kJ/mol로, $\ln A$ 는 54.74 ± 9.23 으로 결정되었다(Table 3).

Table 3. Pyrolysis kinetic parameters of cellulose estimated by Peak Property Method

4.3. 열분해 동역학 결과의 비교 평가

여러 가지 분석법에 의해 결정된 셀룰로오스의 동역학 결과를 비교 평가하기 위해서는 각 방법에 의해 결정된 동역학 변수로부터 이론 DTG 곡선을 완성하고, 이를 실험 DTG 곡선과 비교하는 것이 가장 타당한 방법 중의 하나이다.

Fig. 2~5는 각 방법(차분법: FC 방법, 미분법 : CC, 적분법 : CR, 극점분석법 : PPM)에 의해 결정된 이론 DTG 곡선과 실험 DTG 곡선을 비교 도시하고 있다.

Fig. 2. Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 10 K/min with theoretical one based on the Freeman-Carroll method

Fig. 3. Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 10 K/min with theoretical one based on the Catterjee-Conrad method

Fig. 4. Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 10 K/min with theoretical one based on the Coats-Redfern method

Fig. 5. Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 10 K/min with theoretical one based on the Peak Property method

Fig. 2는 FC 방법을 통해 얻어진 변수를 이용하여 결정된 이론 DTG 곡선과 실험 DTG 곡선을 비교한 것으로 이론치와 실험치가 잘 일치하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 미분법은 오차가 미분 과정에서 증폭되므로 분석하기가 까다로운 것으로 알려지고 있다¹⁹⁾. 게다가 FC 방법은 두 번 미분한 값을 이용하므로 작은 오차가 차분하는 과정에서 증폭되므로 오차 가능성이 있다^{9,11)}. 한편 미분법인 CC 방법도

Fig. 3에서 보는 것과 같이 이론과 실험 DTG 곡선이 상당히 차이가 있음을 알 수 있다. 한편 Fig. 4는 적분법인 CR에 의해 결정한 이론 DTG 곡선과 실험 곡선을 비교한 것으로 두 결과의 차이가 심함을 알 수 있다. 세 방법 모두 분석 온도 구간을 어떻게 설정하느냐에 따라 동역학 변수값의 차이가 크게 난다. 그러므로, 온도구간을 변화시키면서 실험치와 가장 유사한 결과를 가져다주는 이론치의 동역학 변수를 선정하므로 분석을 위한 온도구간은 특정한 좁은 구간에서 선정되는 경우가 대부분이다. 이처럼 좁은 특정 온도구간에서 동역학 변수를 결정하면 분해 전구간을 대표하는 겉보기 동역학변수를 제시하지 못해 이론치와 실험치가 불일치하는 양상을 보인다고 추정된다.

반면 PPM에 의해 결정된 동역학 변수를 이용하여 도출한 이론 DTG 곡선과 실험 DTG 곡선을 비교한 결과는 서로 잘 일치함을 알 수 있다(Fig. 5). PPM은 어느 특정 열분해 양상이 DTG 곡선의 극점 특성(T_m , H_m , x_m)의 유일한 조합에 의해 표현될 수 있으므로 기존의 방법이 지니고 있는 방법상의 오차 한계를 극복할 수 있다.

PPM 방법의 장점은 다음과 같이 정리할 수 있다. 첫째, 극점의 세 특성치를 이용하여 동역학 변수인 E, A, n을 단일 승온속도 DTG 곡선으로부터 간단하게 결정할 수 있다. 둘째, 극점에서의 특성치를 이용하여 동역학 변수를 결정할 수 있기 때문에 극점을 제외한 온도구간에서의 실험 오차가 동역학변수 결정에 영향을 미치지 않는다. 반면에 단점은 첫째, 극점 특성치의 실험 오차로 인하여 동역학변수값이 민감하게 영향을 받는다. 둘째, 본 연구에서 소개된 PPM으로는 반응모델함수가 RO 함수 형태인 경우만 적용이 가능하다.

PPM의 결과가 단일 승온속도의 TGA 결과로부터 결정한 동역학 변수값하고는 유사하나, 복합 승온속도의 TGA 결과를 이용하여 결정한 E값과는 큰 차이를 보이고 있다. 이와 같은 차이가 발생하는 이유는 PPM을 포함한 단일 승온속도의 TGA 결과를 이용하는 방법들은 소위 'Kinetic Triplet'중 반응모델함수(Reaction model function: $f(x)$)를 RO 함수 형태(Reaction order function)인 $f(x) = (1-x)^n$ 로 가정하고, 동역학 변수 E, A, n를 결정한다. 그러므로, 반응모델함수가 RO 함수 형태

가 아닌 경우에는 E, A값을 잘못 결정하게 된다. 반면에 복합 승온속도의 TGA 결과를 이용한 분석 방법들의 경우는 반응모델함수(Reaction model function: $f(x)$)을 모르더라도 E값을 결정할 수 있다. 그러므로, 단일과 복합 승온속도의 E값이 다르다는 것은 반응모델함수가 RO 함수 형태가 아님을 반증하고 있다. 그러나, 복합 승온속도의 TGA 결과를 이용해서는 E값밖에 결정 못한다는 단점을 갖고 있어 반응모델함수와 A값을 결정하기 위해서는 다른 방법을 적용해야 한다. Friedman방법의 경우는 n과 A를 결정할 수 있으나, 이 경우도 반응모델함수를 RO 함수로 가정했다. 그러므로 Friedman의 경우는 반응 특성을 대표하는 E값을 산정했다고 하더라도 잘못 가정된 반응모델함수로 인하여 A값이 실제 반응과는 다른 값을 갖게 된다고 추정된다.

5. 결론

본 연구에서 개발한 PPM은 첫째, 극점 특성치라는 세 값을 갖고 동역학변수 E, A, n을 간략하고 정확하게 동시에 결정할 수 있는 유일한 방법이고, 둘째, 극점 이외의 온도 구간에서 발생하는 실험 오차 등에 영향을 받지 않는다. 반면에 단점은 첫째, 극점 특성치의 실험 오차로 인하여 동역학변수값이 민감하게 영향을 받으며, 둘째, 본 연구에서 소개된 방법으로는 반응모델함수가 RO 함수 형태인 경우만 적용이 가능하다. 극점 특성치 값에 따른 불확실성을 최소화하기 위해서 2~3회의 반복 실험을 통해 극점 특성치의 오차를 줄일 필요가 있다.

셀룰로오즈의 경우 복합 승온속도의 TGA 결과로부터 결정한 E값이 PPM을 포함한 단일 승온속도 TGA 결과로부터 결정한 E값보다 훨씬 적었으며, 복합 승온속도 결과를 이용한 방법이 정확한 E값을 결정할 수 있으므로 셀룰로오즈의 열분해 반응 모델함수는 RO 함수 형태가 아닌 것으로 추정되며, 이에 대한 후속 연구가 있어야 할 것으로 판단된다.

Nomenclature

A	= pre-exponential factor, min^{-1}
E	= activation energy, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$f(x)$	= conversion function
H_m	= peak height, K^{-1}
k	= reaction constant, min^{-1}
n	= reaction order
$P(u_m)$	= defined in Eq. (8)
R	= universal gas constant, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T	= absolute temperature, K
u	= E/RT
x	= conversion

Greek letters

β	= heating rate, K/min
ϕ_a	= average value of ϕ_m
ϕ_m	= conversion factor at peak temperature

Subscripts

i	= 1, 2, 3, ...
m	= maximum

Reference

1. European Commission, Communication from the Commission : Energy for the Future: Renewable Energy Sources -White Paper for a Community Strategy and Action Plan., COM (97) 599, Final of 26.11.97., Brussels, (1997)

2. McKendry, P., "Energy production from Biomass (part1)," *Bioresource Technol.*, **82**, 37-46 (2002)
3. McKendry, P., "Energy Production from biomass (Part2)," *Bioresource Technol.*, **83**, 47-54 (2002)
4. Intergovernmental Panel on Climate Change (2000), "Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories."
5. Olof Theande, "Cellulose, hemicellulose, Extractives," Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Part I, R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge(Eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, pp.35-37 (1985)
6. Juan A. Conesa, Jose A. Caballero, A. Marcilla, R. Font, "Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose," *Thermochim. Acta*, **254**, 175-192 (1995)
7. Ravindra K. Agrawal, "Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The Three reaction model, *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 403-412 (1988)
8. Ravindra K. Agrawal, "Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose II. The modified Kilzer-Broido model," *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 413-418 (1988)
9. M. J. Antal, Jr., H. L. Friedman and F. E. Rogers, "Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam," *Combust. Sci. Technol.*, **21**, 141-152 (1980)
10. E. S. Freeman, B. Carroll, "The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate," *J. Phys. Chem.*, **62**, 394-397 (1958)
11. 김명수, 오세천, 이해평, 김희택, 류경옥, "폴리에틸렌 열분해의 속도론적 연구," *공업화학*, **10**(4), 548-556 (1999)
12. Michael Jerry Antal, Jr. Gabor Varhegyi and Emma Jakab, "Cellulose

- pyrolysis kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(4), 1267–1275 (1998)
13. M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H.L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H. O. Desseyn, Chao-Rui Li, Tong B. Tang, B. Roduit, J. Malek, T. Mitsuhashi, "Computational aspects of kinetic analysis : Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results," *Thermochim. Acta*, **355**, 125–143 (2000)
14. A. K. Burnham, R. L. Braun, "Global Kinetic Analysis of Complex Materials," *Energy Fuels*, **13**(1), 1–22 (1999)
15. A. W. Coats and J. P. Redfern, "제 목“ *J. Polym. Sci, Polym. Lett. Ed.*, **3**, pp.917–920 (1965)
16. H. L. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," *J. Polym. Sci. : Part C*, 183–195 (1965)
17. H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, **29**, 1702–1706 (1957)
18. T. Ozawa, "A new method of analyzing thermogravimetric data," *Bull Chem. Soc. Jpn*, **38**(11), 1881–1886 (1965)
19. Chemical reaction engineering, 3rd ed., Octave Levenspiel, John Wiley & Sons (1999)
20. J. Yang, R. Moranda, C. Roy, "Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers," *Polym Degrad. Stabil.*, **73**, 455–461 (2001)
21. Joseph H. Flynn and Leo A. Wall, "General treatment of the thermogravimetry of polymers," *J. Res. Natl. Bou. Stan - A. Physics and chemistry*, **70A**(6), 487–523 (1966)
22. T. Ozawa, "Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis," *J. Therm. Anal.*, **2**, 301–324 (1970)
23. Seungdo Kim, Jae K. Park, "Characterization of thermal reaction by peak temperature and height of DTG curves," *Thermochim. Acta*, **264**,

137-156 (1995)

24. W. E. Hillis, "Wood and biomass ultrastructure," *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion Part I*, R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge(Eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1-33 (1985)

25. Michael Jerry Antal, JR., "Biomass Pyrolysis : A Review of the Literature Part1-Carbohydrate pyrolysis," *Advances in solar Energy*, 61-81 (1983)