

α -셀룰로오스의 열분해에 관한 연구(I)

- 산촉매 NaCl의 영향 -

나 상 도 · 황 준 호 · 최 경 선 · 설 수 덕 · 손 진 언

동아대학교 공과대학 화학공학과

Kinetics of Pyrolysis Degradation of on α -Cellulose.

- Effect of Acid Catalysts NaCl-

S. D. Na, J. H. Hwang, J. S. Choi, S. D. Seul, J. E. Sohn

Dept. of Chem. Eng. Dong-A Univ, Pusan, Korea.

ABSTRACT

The Thermal decomposition of the α -Cellulose and NaCl was studied using a thermal analysis technique in the steam of nitrogen gas with 30ml/min at various heating ranges from 4 to 20°C/min.

The Derivative and Integral method used to be obtained values of activation energy of decomposition reaction.

1. The values of activation energy evaluated by Derivative and Integral method were consistent with each other very well.
2. The maximum value of heat of decomposition evaluated by DSC method was α -Cellulose/NaCl=90/10.
3. The thermogravimetric trace curve agreed with the theoretical equation.

I. 서 론

고도의 경제 성장을 하고 있는 우리나라에서 최근, 이제까지 등한시 되었다고 할 수 있는 환경 문제가 부각되고 있으며, 또한 에너지 자원이 부족한 우리나라 실정을 비추어 볼 때 무절제한 에너지의 사용으로 인한 자원 문제가 더욱 심각해지고 있다.

벌써 미국에서는 20년전부터 이에 대한 관심이 증가하고 있었으며, 특히, 기후변화와 산성비의 악영향

에 대한 공포로 인해서 전기 동력 발전에 대한 새롭고 깨끗한 방법이 연구 되고 있다. Biomass gasifiers에 의해서 연료가 공급되는 aeroderivative gas turbines 은 동력 생산 효율을 57%까지 이루게 할 수 있고 대기중에 CO₂를 배출하지 않기 때문에 많은 관심을 끌고 있다.¹⁾ 이와 유사하게 북미와 유럽에서는 화학제품과 유체연료들의 재생원에 대한 연구가 이루어져서 biomass-fed와 flash pyrolysis process와 같은 것은 상업화 단계에 이른 것도 있다.²⁾

현재 biomass gasifier와 flash pyrolysis 반응기의 공학적인 설계에는 biomass 열분해 반응 속도론에 대한 깊은 지식이 필요하다. 건조된 biomass 연료는 중량으로 약 50%가 전형적으로 cellulose로 구성되어 있기 때문에 cellulose 열분해에 대한 반응 속도론이 중요한 관심사가 되고 있다. 특히, 매년 생산되는 cellulose양이 다른 유기 고분자 보다 많기 때문에 cellulose 열분해에 대한 반응 속도론은 최근에 세계적으로 중요한 화제가 되고 있다.

열중량법(thermogravimetry)에 의한 열분석방법은 시료의 질량변화를 온도의 함수로서 기록한 것이다. 열중량법에는 등온열중량법(isothermal gravimetry)과 동적 열중량법(dynamic thermogravimetry)이 있으며, 전자는 일정한 온도에서 시료무게가 온도의 함수로서, 후자는 일정한 가열속도로 시료를 가열할 때의 무게가 시간의 함수로서 기록된다. 특수한 경우를 제외하고는 대부분의 열중량법은 동적 열중량법이다. 열중량법은 고도의 정밀성으로 짧은 시간에 간편하게 시료가 분석되므로^{3,4)} 고분자물질의 열분해특성을 파악하기 위하여 일반적으로 사용되고 있다. 즉, 열중량법으로 얻은 곡선의 모양에 따라 반응기구 특성치인 분해반응상수, 활성화에너지, 반응차수 및 빈도계수를 결정할 수 있고, 이러한 특성치는 고분자물질의 열화 메카니즘⁵⁾이나 열안정성^{6,7)}에 중요한 역할을 한다.

열중량 곡선의 속도론적 해석법에는 연구자들에 의해 제안된 미분법과 적분법등이 있고, 미분법으로는 Freidman법⁸⁾과 적분법으로는 Ozawa법⁹⁾이 일반적으로 신뢰도가 높은 것으로 보고되고 있다.

본 연구는 산촉매에 의한 셀룰로오스의 열분해 거동을 셀룰로오스와 산촉매를 혼합시킨 각 시료에 대하여 먼저, 열중량법으로 일정한 유량의 질소기류하에서 가열속도와 분해온도를 변화시켜 얻은 열중량곡선으로부터 열분해 현상과 분해반응 특성치를 구하고, 아울러 열중량실험에 대한 정확성과 자료의 수학적 처리 방법의 신뢰성을 검토하기 위한 이론 열중량 곡선식을

유도하였고, 또한 DSC곡선으로 분해열량을 측정하여 열중량법으로 구한 분해활성화 에너지와 비교하였다.

이와 같이 셀룰로오스와 산촉매의 조성비 변화에 따른 분해반응 특성값을 이용하여 셀룰로오스의 열적 반응기구 해석을 연구목적으로 한다.

II. 이 론

1. 미분법

열분해가 n차 반응이라면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표현된다.

$$dc/dt = k(1-c)^n \dots\dots\dots (1)$$

분해반응 속도의 온도 의존성은 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (2)$$

식 (1)과 식 (2)로 부터 분해반응의 특성치를 구하는 기본식 (3)이 얻어진다.

$$dc/dt = A(1-C)^n \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (3)$$

식 (3)을 가열속도와 연관시켜 대수를 취하면 식 (4)를 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln(dc/dt) &= \ln[A(1-c)^n \exp(-E/RT)] \\ &= \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

식 (4)에서 고정된 전환율(c)에 대해서 가열속도를 매개변수로 한 ln(dc/dt)와 1/T의 관계로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

식 (4)에서 전환율은 미전환율의 항으로 고치면 식 (5)로 된다.

$$\ln[(-1/W_0)(dW/dt)] =$$

$$\ln A + \ln f(W/W_0) - E/RT \dots\dots\dots (5)$$

식 (5)에서 시료의 잔존량(W_t)를 고려하면 식 (6)이 된다.

$$f(W/W_0) = [(W - W_t)/W_0]^n \dots\dots\dots (6)$$

식 (6)의 양변에 곱하고 대수를 취하면 식 (7)이 된다.

$$\ln [Af(W/W_0)] = \ln A + n \ln [(W - W_t)/W_0] \dots (7)$$

식 (7)에서 $\ln [Af(W/W_0)]$ 와 $\ln [(W - W_t)/W_0]$ 를 도시하여 얻은 직선의 기울기로부터 반응차수, 절편으로부터 $\ln A$ 의 값을 구할 수 있다.

2. 적분법

식 (3)에 가열속도(β)를 대입하면 식 (8)가 얻어진다.

$$\frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) dT \dots\dots\dots (8)$$

식 (8)을 주어진 가열속도에서 적분형으로 나타내면 식 (9)와 같다.

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \dots\dots (9)$$

Ozawa는 A, c, n 및 E가 T에 무관하다고 가정하여 우변을 F(c)로 두고 적분한다.

$$F(c) = \int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT$$

$$= (AE/\beta R) [p(x) - p(x_0)] \quad (x = E/RT) \dots (10)$$

여기서

$$p(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx \dots (11)$$

식 (11)에서 $p(x) - p(x_0)$ 는 Flynn¹⁰⁾ 의하면 $p(x) - p(x_0) \cong p(x)$
식 (10)을 일정한 전환율에서 미분하면 식 (12)를 얻을 수 있다.

$$d \log \beta / d(1/T) \cong (0.4567/R)E \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{혹은, } E \cong -4.35 d \log \beta / d(1/T) \dots\dots\dots (13)$$

따라서, 주어진 전환율에 대하여 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

식 (13)의 양변에 대수를 취하면 식 (14)가 된다.

$$\log F(c) = \log(AE/R) - \log \beta + \log P(E/RT)$$

$$\dots\dots\dots (14)$$

$10 \leq (E/RT) \leq 60$ 에서 Doyle근사법³⁶⁾을 사용하면 식 (15)로 된다.

$$\log P(E/RT) \cong -2.135 - 0.456E/RT \dots\dots\dots (15)$$

식 (15)를 식 (14)에 대입하면 식 (16)이 된다.

$$\log F(c) \cong \log(AE/R) - \log \beta - 2.315$$

$$- 0.4567(E/RT) \dots\dots\dots (16)$$

3. 이론열중량곡선식

시료의 잔존량을 고려한 총괄반응속도식은 식 (6)으로부터 식 (17)과 같이 쓸 수 있다.

$$(-1/W_0)(dW/dt) = k[(W - W_t)/W_0]^n \dots\dots (17)$$

총괄반응속도식 (17)은 온도변화에 대하여 적분하

면 비등온상태의 열중량곡선식을 구할 수 있다.

식 (17)을 변수분리하여 적분하면 식 (18)과 같다.

$$\frac{(W_0 - W_f)^{n-1} - (W - W_f)^{n-1}}{(W - W_f)^{n-1} \cdot (W_0 - W_f)^{n-1}} = \frac{(n-1)AE}{\beta W_0^{n-1} R} P(x) \dots (18)$$

여기서 $x = E/RT$, $P(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx$ 이다.

식 (18)을 정리하면 열중량곡선 식 (19)을 얻는다.

$$W = W_f + \frac{\beta^{1/n-1} W_0 (W_0 - W_f)}{[\beta W_0^{n-1} + (n-1)A(W_0 - W_f)^{n-1} \frac{E}{R} P(x)]^{1/n-1}} \dots (19)$$

III. 실험

1. 시 료

실험에 사용된 α-Cellulose와 첨가된 NaCl 촉매는 Sigma사의 특급시약을 사용하였다.

α-Cellulose를 수일간 건조기에서 80℃로 건조시킨 후 마노절구로서 200mesh의 미세한 분말이 될 때까지 간다. α-Cellulose와 NaCl와의 중량비를 100/0~80/20으로 변화시켜 클로로포름용액에 녹여 다시 건조기로 수일간 건조시켜 1mm필름으로 만든다.

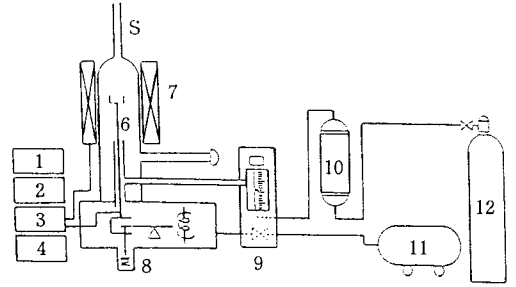
이 시료를 마노절구로 미세한 분말이 될때까지 같이 열분석 실험을 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 열분석

열분해 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같다.

Rigaku사제(model Ptc-10A)TG-DSC로서, 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 직경 0.5cm의 알루미늄 시료접시에 시료(8±0.1mg)를 얹고 유량 30ml/min의 질소기류하에서 가열속도를 4~20℃/min으로



- 1. TG, DTG unit
- 2. DTA, DSC unit
- 3. temperature controller
- 4. pen recorder
- 5. gas flow attachment
- 6. sample holder
- 7. electric furnace
- 8. balance weight adjusting mechanism
- 9. atmosphere control unit
- 10. drying bottle
- 11. vacuum pump
- 12. nitrogen cylinder

Fig. 1. Schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

Table 1. Thermal degradation conditions.

Sample weight	7 ± 0.1mg
Heating rate	4 ~ 20℃/min
Isothermal temperature	500℃
Atmosphere	N ₂ gas 30ml/min
TG range	10mg
DSC range	16mcal/sec
DTA range	25μV

변화시켜서 열분석곡선(TG-DTA-DSC)을 얻고, 분석된 자료의 수학적인 처리법으로 열분해반응 특성치를 구하였다.

2.2 적외선 분광분석

적외선 분석¹¹⁻³⁵⁾을 위하여, 등은 실험접시(Fig. 1의 우측)를 이용하여 질소유속 30ml/min하에서 시료접시에 100±2mg의 시료를 넣고 등온온도를 100, 150, 200, 250, 300℃로 변화시켜 열분해시켰다.

열분해시킨 각 시료를 압축 프레스법으로 0.5mm두께의 필름으로 제조하여 Perkin-Elma 제 983G형 적외선 분광기를 이용하여 분해온도 및 분해시간 변화에 따른 시료의 구조변화를 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 열중량법

혼합비를 변화시킨 각 시료에 대하여 질소유량 30ml/min, 가열속도 20°C/min의 비등온 열분해과정에서 구한 열중량곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 일정한 온도에서 분해율은 α -Cellulose/NaCl=100/0일 때 최저이고, α -Cellulose/NaCl=90/10일 때 최대값을 나타내므로, α -Cellulose에 대한 NaCl의 함량이 증가 할수록 분해율이 증가하나 산축매가 일정량 이상일때는 열분해성과

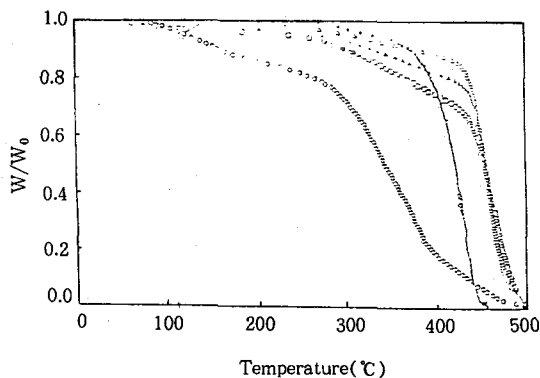


Fig. 2. Variation of TG curves of weight ratio of cellulose/NaCl degraded in the stream of nitrogen gas at the heating rate of 20°C/min. (○ : 100/0, ● : 99/1, △ : 97/3, ▲ : 90/10, □ : 80/20)

Table 2. Variation of initial and final decomposition temperature.

Heating rate (°C/min)	Weight ratio cellulose/NaCl	Initial decomposition temperature (°C)	Final decomposition temperature (°C)
20	100/ 0	80.6	432.3
	99/ 1	88.9	424.5
	97/ 3	92.4	436.7
	90/10	102.5	445.1
	80/20	99.6	439.2

무관함을 알 수 있었다. 각 시료의 초기 및 최종분해 온도 값의 분포는 Table 2에 나타나 있다.

표에서 보는 바와 같이 α -Cellulose에 대한 NaCl의 함량증가에 따라 초기 분해온도(Ti)는 80.6°C~102.5°C범위에 있으며, 산축매의 함량이 감소 할수록 초기분해온도가 점차 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 미분법인 Friedman법을 각 전환율별로 식 (4)의 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 기울기로부터 구한 활성화 에너지 및 식 (4)에서 $\ln(dc/dt)$ 와 $\ln(1-c)$ 의 관계에서 기울기로부터 구한 반응차수는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 4는 적분법인 Ozawa법을 각 전환율별로 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 각 전환율별의 활성화 에너지는 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 미분법에 의한 활성화 에너지는 23.3~56.9kcal/mol로 α -Cellulose에 대한 NaCl이 함량에 따라 대체로 증가하는 경향을 나타내지만, 이 중 α -Cellulose/NaCl의 중량비 90/10에서 56.9kcal/mol로써 α -Cellulose/NaCl의 활성화 에너지의 가성성에 비하여 상당히 높은 에너지값을 나타내었다.

적분법은 활성화 에너지가 35.5~55.1kcal/mol로 미분법에 비하여 유사한 값을 나타내고 있으며, 이 중

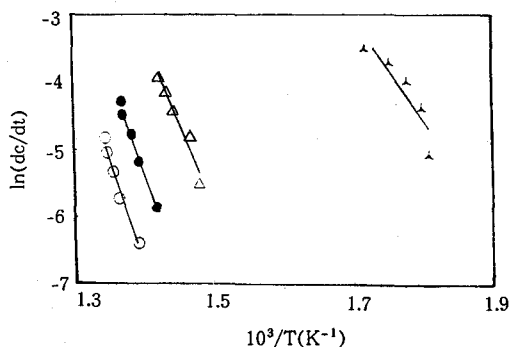


Fig. 3. Friedman plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition at weight ratios of cellulose/NaCl=90/10. (▲ : 0.2, △ : 0.4, ● : 0.6, ○ : 0.8)

Table 3. Thermal properties of various Weight ratio of cellulose/NaCl by TG.

Method	Weight ration cellulose/NaCl	Activation energy E(Kcal/mol)	Reaction order (n)
Derivation	100/ 0	23.3	2.5
	99/ 1	48.8	1.4
	97/ 3	52.9	2.5
	90/10	56.9	2.0
	80/ 2	55.5	1.8
Integral	100/ 0	35.5	
	99/ 1	50.3	
	97/ 3	54.3	
	90/10	55.1	
	80/20	45.0	

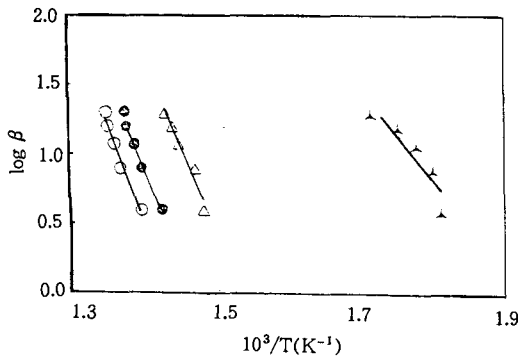


Fig. 4. Ozawa plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition at weight ratio of cellulose/NaCl=90/10. (▲ : 0.2, △ : 0.4, ● : 0.6, ○ : 0.8)

에도 α-Cellulose/NaCl의 혼합비 90/10이 55.1Kcal/mol로 높은 활성화에너지 값을 나타내었다. 또한, 이 값은 최대 초기 분해온도와는 무관한 것으로 나타났다.

2. 시차주사열량법

Fig. 5는 가열속도 20°C/min에서 α-Cellulose와 NaCl의 중량비 99/1, 97/3, 90/10, 80/20에 대한 시차주사열량분석곡선(DSC)으로, 이 곡선으로부터

최대 흡열피크의 온도변화를 구할 수 있다.

그림에서 보는바와 같이 유리전이온도는 NaCl의 함량이 증가 할 수록 80.6~102.5°C까지 증가되었으나, 최대 흡열피크온도는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. α-Cellulose/NaCl=90/10에서는 흡열피크의 시작점과 최대점이 다른 조성에 비하여 가장 낮고, 종결점은 높아서 열분해가 잘됨을 알 수 있다.

Fig. 5의 DSC피크의 면적으로부터 구한 흡열량을 Table 4에 나타내었다.

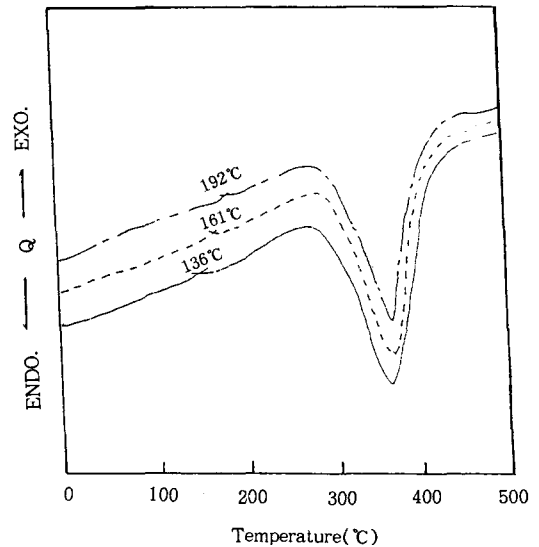


Fig. 5. DSC trace for the weight ratio of cellulose /NaCl at 20°C/min heating rate in the stream of nitrogen gas.(- : cellulose/NaCl =99/1, --- : 90/10, - · - : 80/20)

Table 4. Heat of decomposition various weight ratio of α-Cellulose/NaCl by DSC.

Weight ration cellulose/NaCl	Heat of decomposition (cal/g)
100/ 0	5,200
99/ 1	5,556
97/ 3	6,324
90/10	7,635
980/20	6,931

표에서 보는바와 같이 흡열량은 5,200~7,635cal/g의 범위로 나타났으며, 이 중 α -Cellulose/NaCl=90/10조성에서 가장 높은 7,635cal/g을 나타내었다.

3. 이론 열중량곡선식의 산출과 비교

Fig. 6은 가열속도 20°C/min에서 α -Cellulose/NaCl=90/10에 대하여 식 (19)의 이론 열중량곡선식에 실험의 결과로 구한 반응속도 매개변수를 대입하여 얻은 이론 열중량곡선과 실제 열중량곡선을 비교한 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 상관 관계가 0.92~0.98로서 거의 일치되므로 열중량분석에 의한 분해 반응속도 자료의 정확성을 확인할 수 있었다.

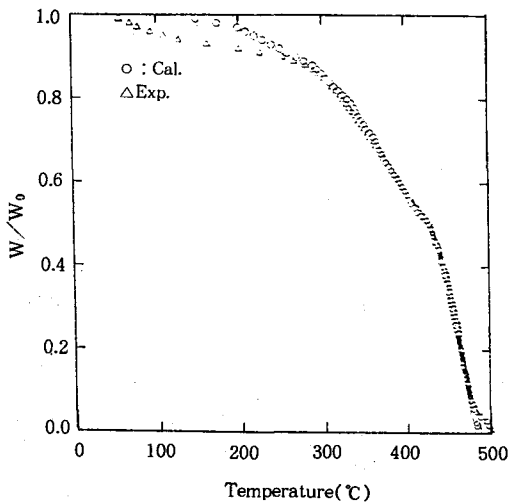


Fig. 6. Experimental and calculated TG curves for the 20°C/min heating rate at α -Cellulose/NaCl=90/10. (C. R = 0.96)

V. 결 론

α -Cellulose/NaCl의 함량을 100/0~80/20으로 변화시킨 각 시료를 가열속도 4~20°C/min, 질소유량 30ml/min에서 열분해시켜 열분해속도를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열중량법중 미분법에 의한 활성화 에너지는 α -Cellulose/NaCl가 23.3~56.9kcal/mol, 적분법은 α -Cellulose/NaCl가 35.5~55.1kcal/mol이며, 이 중 α -Cellulose/NaCl의 중량비 90/10에서 가장 높은 활성화 에너지 값을 얻을 수 있었다.
2. 시차주사열량법에 의한 발열량은 α -Cellulose/NaCl가 5,200~7,635cal/g이며, 이 중 α -Cellulose/NaCl의 중량비 90/10에서 가장 높은 발열량이 얻어졌다.
3. 열중량법으로 구한 분해반응속도 특성값을 이용한 이론 열중량곡선식과 실제열중량곡선식은 거의 일치되었다.

참 고 문 헌

1. Smith, D. a., *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 937 (1964)
2. Friedman, H. L., *U. S. Dept. Office Tech. Serv. PB Rept.*, **145**, 182 (1959)
3. Reich, L. and Levi, D. W., *Makromol. Chem.*, **66**, 102 (1963)
4. Coony, J. H. and Wiles, D. M., *J. Applied Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983)
5. Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957)
6. Freeman, E. S. and Carroll, B., *J. Polym. Sci., C*, **6**, 183 (1963)
7. Chatterjee, P. K. and Corad, C. M., *J. Polym. Sci., Part-1*, **6**, 3217 (1968)
8. Friedman, H. L., *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183 (1963)
9. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **38**, 1881 (1965)
10. Fuoss, R. M., Salyer, I. O. and Willson, H. S., *J. Polym. Sci.*, **2**, 3147 (1961)
11. Horowitz, H. H. and Metzger, G., *Anal. Chem.*, **35**, 1465 (1963)
12. Coats, A. W. and Redfern, J. P., *Nature*, **201**,

- 68 (1963)
13. Reich, L. and Levi, D. W., *Makromol. Chem.*, **66**, 106 (1963)
14. Doyle, C. D., *J. Applied Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961)
15. Anderson, D. A. and Freeman, E. S., *J. Polym. Sci.*, **54**, 253 (1961)
16. Soulen, J. R., *Anal. Chem.*, **34**, 136 (1962)
17. Schepf, J. M., Freegurg, F. E. and Angeloni, F. M., *Anal. Chem.*, **38**, 520 (1966)
18. Sestak, J., Brown, A., Rihak, V. and Berggren, G., In : Thermal analysis, 2nd ed. (New York : Academic, 1969), 1035
19. Kiran, E. and Gillham, J. K., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **8**, 211 (1974)
20. Kiran, E. and Gillham, J. K., *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 699 (1979)
21. Nelson, D. F. and Kirk, P. L., *Anal. Chem.*, **34**, 899 (1962)
22. Legate, C. E. and Burnham, H. D., *Anal. Chem.*, **32**, 1042 (1960)
23. Ettore, K. and Varadi, D. F., *Anal. Chem.*, **31**, 69 (1963)
24. Radell, E. A. and Strutz, H. C., *Anal. Chem.*, **31**, 1890 (1959)
25. Lehamann, F. A. and Brauer, G. M. *Anal. Chem.*, **34**, 752 (1962)
26. Ettore, K. and Varadi, P. F., *Anal. Chem.*, **34**, 752 (1962)
27. Ambrose, D., Keulemans, A. I. and Purnell, J. H., *Anal. Chem.*, **30**, 1582 (1958)
28. Paul, S., *J. Coating Tech.*, **52**, 47 (1980)
29. Ettore, L. S. and Brenner, N., *J. Chromatog.*, **4**, 169 (1960)
30. Harms, D. L., *Anal. Chem.*, **25**, 1140 (1953)
31. Hewitt, G. C. and Whitman, B. T., *Analyst*, **86**, 643 (1961)
32. Janak, j., *Nature*, **185**, 684 (1960)
33. Brown, S. C. and Harvey, A. B., In : Infrared and Raman spectroscopy (New York : Marcel Dekker, 1977), Chap. 12.
34. Esposito, L. D. and Koenig, J. L., In : Fourier Transform infrared spectroscopy (New York : Academic Press, 1978), Chap. 2.
35. Coleman, M. M. and Painter, P. C., In : Application of Polymer Spectroscopy (New York : Academic Press, 1978), Chap. 10.
36. Doyle, C. D., *J. Applied Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961)