

## 열중량 분석법을 이용한 Deasphalted Oil의 열분해 특성 분석

신상철 · 이정무 · 이기봉<sup>†</sup> · 전상구\* · 나정걸\* · 노남선\*

고려대학교 화공생명공학과  
136-713 서울특별시 성북구 안암로 145  
\*한국에너지기술연구원 기후변화연구본부  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152  
(2011년 9월 29일 접수, 2011년 10월 30일 채택)

## Study on the Pyrolysis Kinetics of Deasphalted Oil Using Thermogravimetric Analysis

Sang Cheol Shin, Jung Moo Lee, Ki Bong Lee<sup>†</sup>, Sang Goo Jeon\*, Jeong Geol Na\* and Nam Sun Nho\*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea

\*Climate Change Technology Research Division, Korea Institute of Energy Research,

152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 29 September 2011; accepted 30 October 2011)

### 요 약

기존 경질 원유 자원의 매장량 고갈과 중국, 인도 등 개발도상국에서의 에너지 수요가 급증하면서 원유 자원의 공급이 수요를 감당하지 못하는 상황이 벌어지고 있고, 따라서 상대적으로 활용도가 낮았던 중질유를 효율적으로 이용하는 방안이 대두되고 있다. 중질유를 활용하기 위해서는 경질화 과정을 거쳐야하는데, 특히 공정이 단순하고 경제적인 열분해 기술이 적합하다고 할 수 있겠다. 본 연구에서는 중질유의 열분해 특성 분석의 기초 자료를 얻기 위해 중질유에서 아스팔텐이 제거된 deasphalted oil(DAO)의 열분해 실험을 수행하였다. DAO는 solvent deasphalting 공정을 통하여 얻어지며 주로 탄소수가 20~40인 물질들로 이루어져 있는데, DAO의 열분해 반응 속도론적 분석 결과와 비교 분석하기 위해 DAO의 평균 탄소수를 갖는 탄소수 30의 단일 물질들( $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{30}H_{58}O_4S$ ,  $C_{30}H_{63}O_3P$ )을 선택하여 추가적인 열분해 실험을 수행하였다. 열분해 실험에서는 열중량 분석기를 이용하여 비등온 열분해 방법(10, 50, 100 °C/min)으로 실험을 진행하였고, 열분해 반응을 분석하는 방법으로는 가장 기초적인 Arrhenius 방법을 비롯하여 Ingraham and Marrier 방법, Coats and Redfern 방법, Ozawa-Flynn-Wall 방법을 이용하였다. Arrhenius, Ingraham and Marrier, Coats and Redfern 방법으로 계산된 DAO의 열분해 반응 평균 활성화에너지 값은 72~99 kJ/mol이었다. 그리고 Ozawa-Flynn-Wall 방법으로 분석된 활성화에너지에서는 전환율의 증가에 따라 DAO의 경우 그 상승 폭이 단일 물질들에 비해 크게 나타났다.

**Abstract** – The depletion of conventional oil reserves and the increasing energy need in developing countries such as China and India result in exceeding oil demand over supply. As a solution of the problem, the efficient utilization of heavy oil has been receiving more and more interest. In order to utilize heavy oil, upgrading processes are required. Among the upgrading processes, thermal decomposition is thought to be relatively simple and economical. In this study, to understand basic characteristics of thermal decomposition of heavy oil, we conducted pyrolysis experiments of deasphalted oil (DAO) produced by a solvent deasphalting process. DAO is a mixture of many components and consists mainly of materials of carbon number 20~40. For the comparison with results of DAO pyrolysis, additional pyrolysis experiments with single materials of carbon number 30 ( $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{30}H_{58}O_4S$ ,  $C_{30}H_{63}O_3P$ ) were conducted. Pyrolysis experiments were carried out non-isothermally with variation of heating rate (10, 50, 100 °C/min) in a thermogravimetric analyzer. Average pyrolysis activation energy determined by using Arrhenius method, Ingraham and Marrier method, and Coats and Redfern method was 72~99 kJ/mol. In the activation energy calculated by Ozawa-Flynn-Wall method, DAO had wider variation than other single materials.

Key words: TGA(Thermogravimetric Analyzer), Pyrolysis, Deasphalted Oil, Activation Energy, Frequency Factor

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kibonglee@korea.ac.kr

\*이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 1. 서 론

원유는 전 세계의 에너지를 책임지고 있는 대표적 에너지 자원이다. 하지만 원유 자원의 매장량 고갈이 예측되고 있는 가운데 중국, 인도와 같은 개발도상국의 급격한 발전 등의 이유로 에너지 수요가 급증하면서 원유 자원의 공급이 수요를 감당하지 못하는 상황이 벌어지고 있다[1]. 원유 공급 부족에 대한 대책으로 바이오매스나 폐자원, 석탄 등을 이용하는 대체에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 에너지 수요를 충족하기에는 그로부터 얻어지는 에너지가 부족함이 사실이다[2].

따라서 남아있는 원유 자원으로부터 더 많은 에너지를 효율적으로 얻어내는 것이 원유 공급 부족에 대한 주요한 해결 방안이 될 수 있다. 고급 경질유에 대한 수요는 증가하는 반면 저급 중질유에 대한 수요는 감소하고 있기 때문에 에너지 자원으로서 이용되지 못하는 저급 중질유를 경질화하여 연료로 이용이 가능한 연료유를 만들어내는 중질유 경질화 공정의 중요성이 강조되고 있다[3]. 중질유 경질화에는 증기 분해, 접촉 분해, 유동 접촉 분해, 열분해 등의 방법이 있는데, 특히 열분해 방법은 공정이 비교적 단순하고 경제적이라는 장점이 있다.

중질유는 매우 다양한 성분들이 섞여있는 혼합물로 복잡하고 많은 반응을 거쳐 열분해가 일어난다. 따라서 중질유와 같은 혼합물의 구체적이고 명확한 반응 속도론적 분석은 거의 불가능하고, 전체적인 반응에 대한 반응 속도론적 분석이 이루어질 수 있다. 열중량 분석기를 이용하면 열분해 실험을 쉽고 빠르게 수행할 수 있고[4-5], 그로부터 열분해 반응 속도론에 근거하여 분석할 수 있다. 열중량 분석기를 이용해 열분해 반응 속도를 동역학적으로 분석한 연구 결과는 많으나 대부분 바이오매스를 시료로 이용한 경우이며 중질유의 열분해 반응 속도를 분석한 연구 결과는 많지 않다[6-8].

본 연구에서는 중질유의 열분해에 초점을 맞추었고, 중질유 열분해의 반응 속도론적 분석에 기초가 될 수 있는 자료를 얻기 위해서 solvent deasphalting 공정을 통해 중질유에서 아스팔텐이 제거된 deasphalted oil (DAO)와 DAO의 평균 탄소수 30을 가진 단일 물질들( $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{30}H_{58}O_4S$ ,  $C_{30}H_{63}O_3P$ )에 대한 열분해 분석을 수행하였다. 열분해 반응 속도를 분석하는 방법으로는 가장 기초적인 Arrhenius 방법을 비롯하여 Ingraham and Marrier 방법, Coats and Redfern 방법, Ozawa-Flynn-Wall 방법을 이용하였고, Arrhenius, Ingraham and Marrier 방법으로는 활성화에너지와 반응속도 상수의 빈도인자를, Coats and Redfern 방법과 Ozawa-Flynn-Wall 방법으로는 활성화에너지를 구할 수 있었다. 전체 열분해 반응의 평균 활성화에너지를 계산하는 Arrhenius, Ingraham and Marrier, Coats and Redfern 방법으로 계산된 DAO 열분해의 평균 활성화에너지 값은 72~99 kJ/mol이었다. 그리고 열분해 전환율 정도에 따라 분석이 가능한 Ozawa-Flynn-Wall 방법으로 분석된 활성화에너지는 전환율의 증가에 따라 DAO의 경우 그 상승 폭이 단일 물질에 비해 크게 나타났다.

## 2. 실험

### 2-1. 열분해 시료

본 연구에서는 중질유로부터 아스팔텐(asphaltene)이 제거된 deasphalted oil (DAO)와 탄소수가 30인 세 물질  $C_{30}H_{62}$ (Squalane),  $C_{30}H_{58}O_4S$ (Didodecyl 3,3'-thiodipropionate),  $C_{30}H_{63}O_3P$ (Triisodecyl

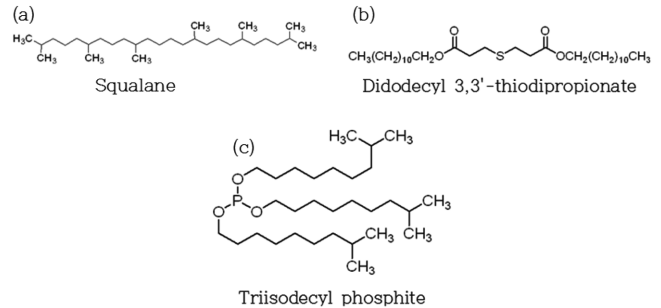


Fig. 1. Molecular structures of (a)  $C_{30}H_{62}$ , (b)  $C_{30}H_{58}O_4S$ , and (c)  $C_{30}H_{63}O_3P$ .

Table 1. Properties of DAO

Physical Properties	
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.933
API (at 15 °C)	20.3
Distillation cut	
%	Temperature (°C)
5	506
10	528
20	555
30	576
40	593
50	610
60	628
70	645
80	667
90	695
95	714

phosphite)을 대상으로 열분해 특성 분석을 수행하였다(Fig. 1). 이용된 DAO는 S-OIL에서 제공받았고, Table 1에 나타낸 바와 같은 특성(밀도, 점도, 증류컷)을 보인다. 알려진 바에 의하면 DAO의 구성 성분이 주로 탄소수가 20~40 이므로, 열분해 특성 비교 분석을 위해 DAO의 탄소수의 평균값인 탄소수 30인 물질들을 이용하였다.

### 2-2. 열중량 분석기 및 실험방법

본 실험에서는 TA Instruments사의 Q50 열중량 분석기와 백금 pan을 이용하여 열분해 실험을 수행하였다. 열중량 분석은 비등온 분석법을 이용하였으며 상온에서 600 °C까지 온도를 상승시켰다. 분석시 승온속도가 미치는 영향을 파악하기 위해 승온속도에 변화(10, 50, 100 °C/min)를 주어 실험을 수행하였으며, 비반응 기체로 질소를 40 ml/min으로 흘려주었다. 각 실험을 통해 온도에 따른 시료 무게 변화 및 무게 감량 변화 속도(DTG, Derivative thermogravimetry) 값을 구하였다.

### 2-3. 실험 이론

반응 속도론적 분석에서 속도 변수의 계산은 다음과 같은 반응속도식에 기초를 두고 있다[9].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

위의 식에서 속도 상수  $k$ 는 아래와 같이 표현된다.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)를 종합하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E_a/RT} (1-\alpha)^n \quad (3)$$

이 식으로부터 여러 가지 방법을 이용하여 열분해 반응에 대한 분석을 수행할 수 있다.

#### 2-3-1. Arrhenius 방법[10,11]

Arrhenius 방법은 반응속도식을 거의 변형시키지 않고 간단히 이용할 수 있다는 장점이 있다. Arrhenius 방법은 시료의 중량 감소 속도가 오로지 속도 상수에만 의존한다고 가정한다. 또한 반응차수를 1차로 가정하고, 식 (3)을 정리하여 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

위 식을  $dW/dt$ 를 이용해 정리하면 다음과 같은 Arrhenius 방법의 최종식을 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dW}{dt} \frac{1}{W}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

위의 최종식으로부터  $\ln[(dW/dt)(1/W)]$  vs.  $1/T$  값의 직선변화를 도식화할 수 있고, 직선의 기울기로부터 활성화에너지( $E_a$ , Activation energy), y절편으로부터 빈도인자( $A$ , Frequency factor, Arrhenius 상수)를 계산할 수 있다.

#### 2-3-2. Ingraham and Marrier 방법[11,12]

Ingraham and Marrier 방법은 1차 비균일 반응에 쉽게 이용할 수 있는 방법이다. Laidler에 따르면 반응속도 상수  $k$ 와 절대 온도  $T$ , 활성화에너지  $E_a$ 가 다음과 같은 관계를 갖는다[13].

$$\ln k = \ln[k/h(e^{A_s^*/R})] + \ln T - E_a/RT \quad (6)$$

위 식에서  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $h$ 는 Planck 상수이다. 활성화 엔트로피,  $\Delta S^*$ 는 온도가 변하더라도 큰 변화를 보이지 않기 때문에 빈도인자,  $k/h(e^{A_s^*/R})$ 은 상수로 대체될 수 있다. 그리고 속도 상수  $k$ 는 승온속도와 관계를 통해 다음과 같이  $dW/dt$ 로 나타낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = \ln A + \ln T - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

식 (7)과  $dW/dt = \beta \cdot (dW/dT)$ 로부터 속도식은 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dW}{dT}\right) = \ln T - \ln \beta + \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

활성화에너지와 빈도인자는  $\ln(dW/dT) - \ln T + \ln \beta$ 와  $1/T$  값의 직선 변화로부터 얻어지는 기울기와 y절편을 이용해 계산될 수 있다.

#### 2-3-3. Coats and Redfern 방법[14]

Coats and Redfern 방법은 열중량 분석 결과에 적분을 적용하여 해석하는 방법으로 비등온 반응속도 분석에서 가장 널리 이용되고 있는 방법 중 하나이다. 식 (3)에 승온속도를 추가하여 정리한 후 양변을 적분하면 아래와 같은 식이 얻어진다.

$$\int_0^\alpha \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \quad (9)$$

추가적으로 좌변을 전개하고 적분하면 다음과 같다.

$$\int_0^\alpha \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \alpha + \frac{n}{2!} \alpha^2 + \frac{n(n+1)}{3!} \alpha^3 + \frac{n(n+1)(n+2)}{4!} \alpha^4 + \dots \quad (10)$$

위 식의 우변에서 2차 이상의 항은 무시될 수 있고, 식 (9)의 우변을 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT = \frac{AR}{\beta E_a} T^2 \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

식 (10), (11)을 종합하고 양변에 자연로그를 취하여 정리하면 식 (12)와 같은 Coats and Redfern 방법의 최종식을 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

위 식의  $\ln(\alpha/T^2)$ 과  $1/T$ 의 관계는 직선으로 도식화될 수 있고, 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다.

#### 2-3-4. Ozawa-Flynn-Wall 방법[15-17]

Ozawa-Flynn-Wall 방법은 앞선 세 방법들과는 달리 열분해 전환율에 따른 분석을 수행하는 방법이다. Ozawa-Flynn-Wall 방법은 비등온 열분해 반응의 해석에 많이 이용되고 있으며, 반응차수를 모르더라도 활성화에너지를 계산할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 빈도인자는 얻을 수 없는 단점이 있으며, 세 개 또는 그 이상의 승온속도에서의 열중량 분석 결과가 필요하다. 식 (3)에 승온속도 항을 추가하여 정리하면 다음과 같이 Ozawa-Flynn-Wall 방법의 최종식을 얻을 수 있다.

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT} + \ln A + \ln(1-\alpha)^n - \ln \frac{d\alpha}{dT} \quad (13)$$

여러 승온속도로 열중량 분석을 시행하여 얻어진 결과는 위 식으로부터  $\ln \beta$ 와  $1/T$ 의 관계를 직선으로 도식화할 수 있고, 직선의 기울기는 열분해 반응의 활성화에너지와 비례하는 관계에 있다. 이 관계를 이용하여 직선의 기울기로부터 열분해 반응의 전환율에 따른 활성화에너지를 계산할 수 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 열중량 분석

열중량 분석기를 이용한 서로 다른 네 가지 시료들의 승온속도에 따른 열분해 실험 결과는 Fig. 2처럼 나타난다. Fig. 2를 보면 승온속도에 따른 시료들의 중량 변화 경향을 파악할 수 있는데, 시료의 중량 변화가 나타나기 시작하는 온도는 승온속도가 상승함에 따라 증가한다. 온도의 상승에 따른 시료의 급격한 중량 감소는 열분해 반응으로 인해 일어난다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 온도에 따른 시료의 중량 감소 속도를 나타낸 것이다. DTG 곡선의 최저점은 열분해가 가장 빠른 속도로 일어나는 온도 지점이다. 최대 열분해 속도는 승온속도가 상승함에 따라 함께 증가하였고, 최대 열분해 속도가 나타나는 온도가 상승하였다. DAO의 최대 열분해 속도는 승온속도 10 °C/min에서 388, 50 °C/min에서 486,

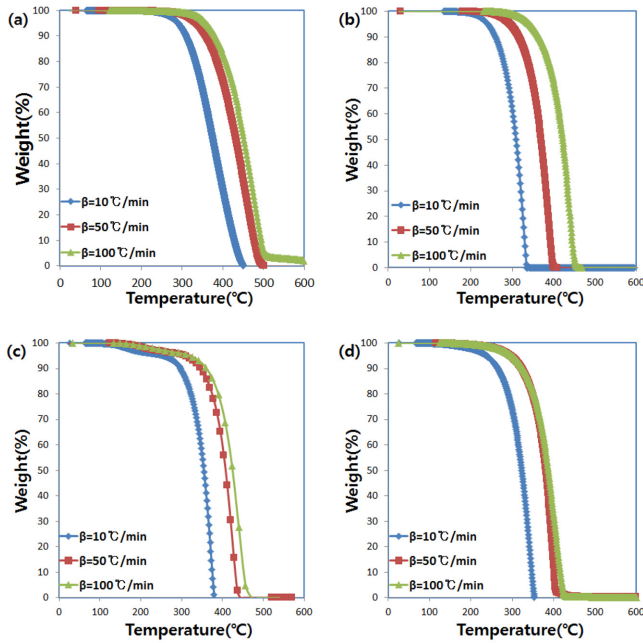


Fig. 2. Thermogravimetric curves of (a) DAO, (b)  $C_{30}H_{62}$ , (c)  $C_{30}H_{58}O_4S$ , and (d)  $C_{30}H_{63}O_3P$ .

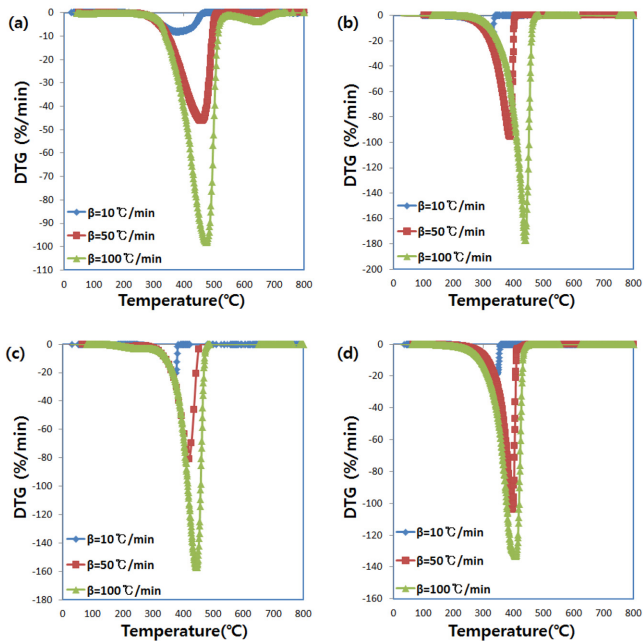


Fig. 3. Differential thermogravimetric curves of (a) DAO, (b)  $C_{30}H_{62}$ , (c)  $C_{30}H_{58}O_4S$ , and (d)  $C_{30}H_{63}O_3P$ .

100 °C/min에서 475 °C일 때 나타났다.

위에서 언급한 승온속도 상승에 따른 현상은 열전달에 기인한 것으로 이해될 수 있다. 승온속도가 상승하면 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지고, 그로 인해 시료로 충분한 열전달이 이루어지지 않으면서 열분해에 필요한 열을 공급받기까지의 시간이 늘어나게 된다. 비등은 열분해 방법을 이용하였기 때문에 시간이 길어지면 계의 온도가 더욱 높아지게 되고, 따라서 시료의 중량 변화 시점과 최대 열분해 속도가 나타나는 온도가 상승하여 나타나는 것이다.

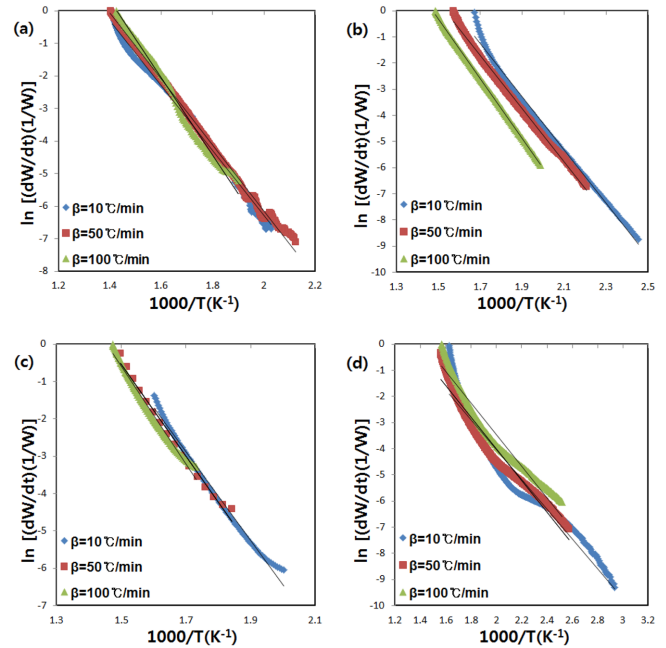


Fig. 4. Kinetic analysis by Arrhenius method (a) DAO, (b)  $C_{30}H_{62}$ , (c)  $C_{30}H_{58}O_4S$ , and (d)  $C_{30}H_{63}O_3P$ .

### 3-2. 열분해 반응의 속도 변수 분석

각 시료의 열분해 반응 속도 변수(활성화에너지, 빈도인자)를 계산하기 위해서 Arrhenius, Ingraham and Marrier, Coats and Redfern, Ozawa-Flynn-Wall 방법을 이용하였다.

#### 3-2-1. Arrhenius 방법을 이용한 열분해 반응 속도 변수 분석

Fig. 4는 Arrhenius 방법을 이용하여 얻어진 식 (5)에 대하여  $\ln[(dW/dt)/(1/W)]$ 과  $1/T$  값을 도식화한 것이다. 직선의 기울기로부터 활성화에너지, y절편으로부터 빈도인자를 계산하여 Table 2에 나타내었다. 활성화에너지는 대체로 승온속도가 빠를수록 증가하는 경향을 보였고, 빈도인자 또한 같은 경향을 보였다. DAO의 활성화에너지가 승온속도에 따라 가장 큰 변화를 나타냈으며,  $C_{30}H_{63}O_3P$ 에서 활성화에너지의 변화가 가장 작았다.

활성화에너지와 빈도인자의 크기는  $C_{30}H_{58}O_4S$ 가 가장 컸고,  $C_{30}H_{63}O_3P$ 의 경우는 나머지 세 물질과 비교하였을 때 절반 정도의 값으로 가장 작았다. DAO와  $C_{30}H_{62}$ 의 활성화에너지와 빈도인자는 비슷한 값을 보였으나 승온속도가 상승함에 따라 그 값이 역전되는 것을 확인할 수 있었다.

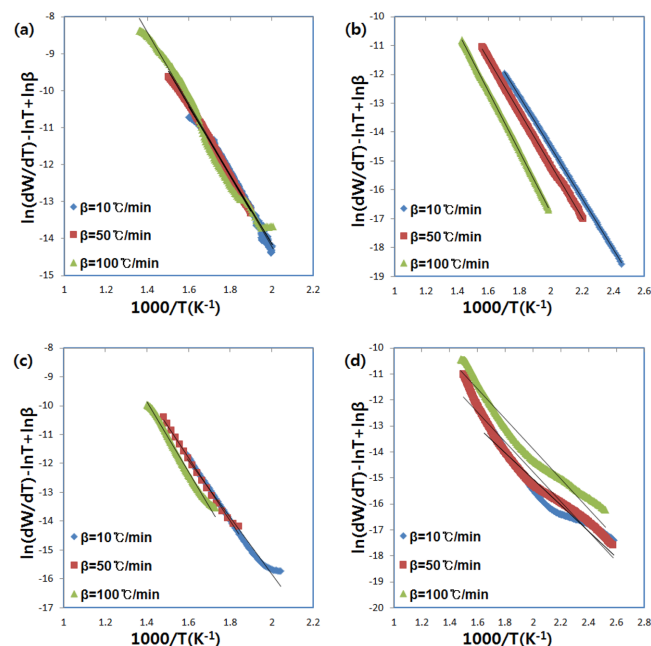
#### 3-2-2. Ingraham and Marrier 방법을 이용한 열분해 반응 속도 변수 분석

Fig. 5는 Ingraham and Marrier 방법의 최종식으로부터  $\ln(dW/dt) - \ln T + \ln \beta$ 와  $1/T$ 의 직선 관계를 도식한 것이고, Table 3에 계산 결과를 나타내었다. Arrhenius 방법을 이용하여 계산한 결과와 마찬가지로 승온속도가 빠를수록 활성화에너지와 빈도인자의 크기가 증가하였다. Ingraham and Marrier 방법으로 분석된 활성화에너지 값은 Arrhenius 방법으로 분석된 활성화에너지 값들과 비슷한 수치를 보였으나, 빈도인자의 값은 두 방법으로 분석된 값들의 차이가 크게 나타났다. 승온속도에 따른 활성화에너지 값의 차이는  $C_{30}H_{58}O_4S$ 의 경우가 가장 컸고, Arrhenius 방법으로 분석한 결과와는 반대로 DAO에서 활성화에너지의 변화가 가장 작았다.

Arrhenius 방법의 결과와 마찬가지로  $C_{30}H_{58}O_4S$ 의 활성화에너지

Table 2. Activation energy and frequency factor calculated by Arrhenius method

Sample	$E_a$ (kJ/mol)			$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )			$R^2$		
	$\beta=10^\circ\text{C/min}$	$\beta=50^\circ\text{C/min}$	$\beta=100^\circ\text{C/min}$	$\beta=10^\circ\text{C/min}$	$\beta=50^\circ\text{C/min}$	$\beta=100^\circ\text{C/min}$	$\beta=10^\circ\text{C/min}$	$\beta=50^\circ\text{C/min}$	$\beta=100^\circ\text{C/min}$
DAO	82.8	84.5	99.4	$8.42 \times 10^5$	$1.43 \times 10^6$	$2.60 \times 10^7$	0.9948	0.9973	0.9944
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	84.9	84.8	95.3	$1.00 \times 10^6$	$6.09 \times 10^6$	$2.18 \times 10^7$	0.9926	0.9959	0.9996
$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$	98.5	102.6	108.1	$3.15 \times 10^7$	$6.38 \times 10^7$	$1.61 \times 10^8$	0.9895	0.9882	0.9837
$\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{P}$	47.4	50.3	50.2	$1.59 \times 10^3$	$3.24 \times 10^3$	$5.53 \times 10^3$	0.9326	0.9545	0.9580

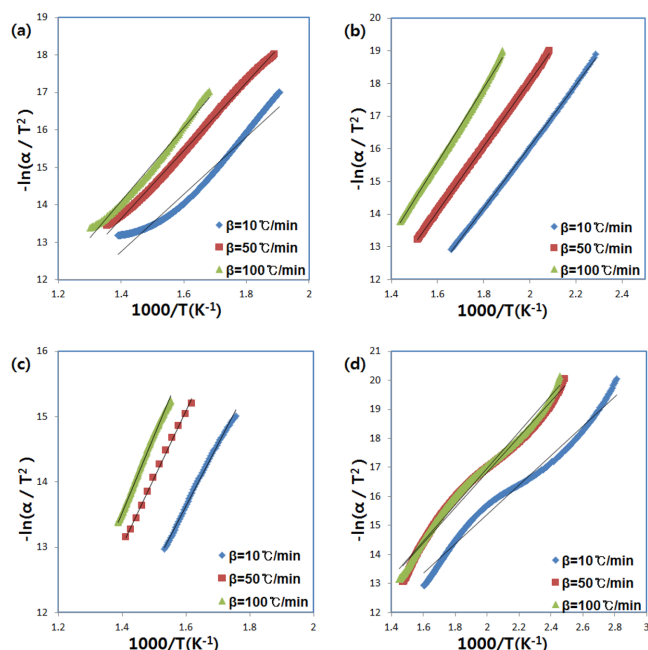
Fig. 5. Kinetic analysis by Ingraham and Marrier method (a) DAO, (b)  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ , (c)  $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$ , and (d)  $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{P}$ .

값이 가장 크게 나타났으며,  $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{P}$ 의 경우는 나머지 세 물질과 비교하였을 때 절반 정도의 값으로 가장 작았다. DAO와  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 의 승온속도 상승에 따른 활성화에너지 값이 역전되는 현상이 나타났으나 이번에는 Arrhenius 방법에서의 대소와는 반대로 나타났다.

Ingraham and Marrier 방법으로 분석한  $\ln(dW/dT) - \ln T + \ln \beta$ 와  $1/T$ 의 직선 관계는 50% 이하의 낮은 전환율 영역에서는 높은 선형회귀를 보였으나 70% 이상의 전환율에 대해서는 선형회귀가 낮아 분석에 제한이 있었다.

### 3-2-3. Coats and Redfern 방법을 이용한 열분해 반응 속도 변수 분석

Coats and Redfern 방법의 최종식 (12)로부터  $\ln(\alpha/T^2)$ 과  $1/T$ 의 관계를 직선 도식화하여 Fig. 6에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 Coats and Redfern 방법의 분석 결과 또한 승온속도가 빠를수록 활성화에너지의 크기가 증가하였다. Coats and Redfern 방법으로 분석된 활성화에너지 값은 앞선 Arrhenius 방법, Ingraham and Marrier 방법과 비슷한 값을 얻었으며, Ingraham and Marrier 방법과 마찬가지로

Fig. 6. Kinetic analysis by Coats and Redfern method (a) DAO, (b)  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ , (c)  $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$ , and (d)  $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{P}$ .

지로  $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$ 의 활성화에너지가 승온속도에 따른 변화가 가장 컸고, DAO의 활성화에너지가 변화가 가장 작았다.

Coats and Redfern 방법에서도 앞선 두 방법의 결과와 마찬가지로  $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$ 의 활성화에너지 값이 가장 크게 나타났으며,  $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{P}$ 의 활성화에너지 값은 나머지 세 물질과 비교하였을 때 절반 정도의 값으로 가장 작았다. 그러나 앞선 두 방법과는 달리 DAO와  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 의 승온속도 상승에 따른 활성화에너지 값이 역전되는 현상은 Coats and Redfern 방법에서는 보이지 않았다.

Coats and Redfern 방법에서  $\ln(\alpha/T^2)$ 과  $1/T$  값의 관계는 높은 선형회귀를 보이는 전환율 영역이 Ingraham and Marrier 방법에서의  $\ln(dW/dT) - \ln T + \ln \beta$ 와  $1/T$  값의 관계와 비교하였을 때 훨씬 더 넓었다. 하지만 Arrhenius 방법이나 Ingraham and Marrier 방법을 통해서 얻을 수 있었던 빈도인자는 Coats and Redfern 방법으로는 얻지 못하는 한계가 있다.

### 3-2-4. Ozawa-Flynn-Wall 방법을 이용한 열분해 반응 속도 변수 분석

Table 3. Activation energy and frequency factor calculated by Ingraham and Marrier method

Sample	$E_a$ (kJ/mol)			$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )			$R^2$		
	$\beta=10^\circ\text{C/min}$	$\beta=50^\circ\text{C/min}$	$\beta=100^\circ\text{C/min}$	$\beta=10^\circ\text{C/min}$	$\beta=50^\circ\text{C/min}$	$\beta=100^\circ\text{C/min}$	$\beta=10^\circ\text{C/min}$	$\beta=50^\circ\text{C/min}$	$\beta=100^\circ\text{C/min}$
DAO	77.6	78.8	80.3	$8.97 \times 10$	$1.16 \times 10^2$	$1.64 \times 10^2$	0.9893	0.9977	0.9857
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	73.2	76.2	86.8	$2.18 \times 10$	$2.42 \times 10$	$6.26 \times 10$	0.9998	0.9993	0.9996
$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$	81.4	90.9	100.5	$4.28 \times 10$	$2.93 \times 10^2$	$1.17 \times 10^3$	0.9873	0.9941	0.9930
$\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{P}$	42.0	47.9	48.3	$7.10 \times 10^{-3}$	$3.89 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-1}$	0.9326	0.9510	0.9597

Table 4. Activation energy calculated by Coats and Redfern method

Sample	$E_a$ (kJ/mol)			$R^2$		
	$\beta=10$ °C/min	$\beta=50$ °C/min	$\beta=100$ °C/min	$\beta=10$ °C/min	$\beta=50$ °C/min	$\beta=100$ °C/min
DAO	71.9	72.5	81.1	0.9636	0.9971	0.9896
$C_{30}H_{62}$	78.4	82.7	94.8	0.9995	0.9999	0.9985
$C_{30}H_{58}O_4S$	78.4	84.8	97.0	0.9971	0.9970	0.9977
$C_{30}H_{63}O_3P$	42.3	50.7	51.9	0.9820	0.9807	0.9861

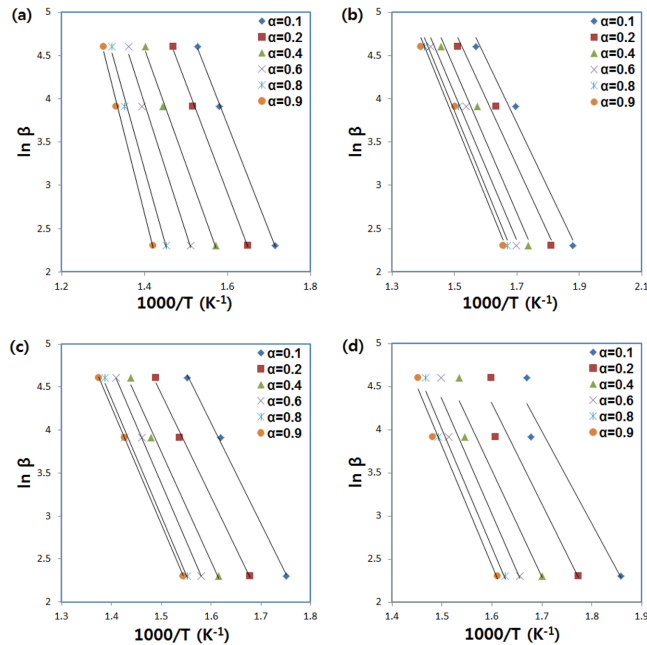
Fig. 7. Kinetic analysis by Ozawa-Flynn-Wall method (a) DAO, (b)  $C_{30}H_{62}$ , (c)  $C_{30}H_{58}O_4S$ , and (d)  $C_{30}H_{63}O_3P$ .

Fig. 7은 각 시료들의 세 승온속도(10, 50, 100 °C/min)에서의 열중량 분석 결과를 0.1에서 0.9 사이의 전환율에 대해 Ozawa-Flynn-Wall 방법으로 분석하여  $\ln \beta$ 와  $1/T$  값의 직선 변화를 도식화한 것이다. 이 그림에서 각 전환율에 대한 직선의 기울기는 해당 전환율에서의 활성화에너지에 비례하고, 계산을 통해 각 전환율에 대한 활성화에너지를 얻었다.

Table 5는 Ozawa-Flynn-Wall 방법으로 계산된 시료들의 활성화에너지를 나타낸 것인데, 전환율이 커질수록 시료들의 열분해 활성화에너지가 대체적으로 상승하는 것을 확인할 수 있고, 전환율에 따른 활성화에너지의 차이는 단일 물질인  $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{30}H_{58}O_4S$ ,  $C_{30}H_{63}O_3P$ 의 경우보다 복합물질인 DAO의 경우에 그 폭이 훨씬 크게 나타났다. 이는 DAO가 단일 물질로 구성된 것이 아니라 여러 물질이 섞인 혼합물이기 때문에 열분해 초기에는 열분해가 쉽게 일어나는 비교적 적은 탄소수의 물질부터 열분해가 되기 시작하고 이후에는 탄소수가

많거나 분해되기 어려운 구조의 물질들이 분해되어 활성화에너지가 높게 나타난 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 중질유의 열분해 특성을 분석하기 위한 첫 단계로 중질유에서 아스팔텐이 제거된 DAO와 DAO의 평균 탄소수 30을 가진 단일 물질들( $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{30}H_{58}O_4S$ ,  $C_{30}H_{63}O_3P$ )에 대한 열분해 분석을 수행하였다. 열분해 실험은 열중량 분석기를 이용하였으며, 비등온 열분해 방법으로 여러 승온속도(10, 50, 100 °C/min) 조건에서 수행되었다.

Arrhenius 방법, Ingraham and Marrier 방법, Coats and Redfern 방법, Ozawa-Flynn-Wall 방법을 이용하여 열분해 실험 결과로부터 직선 관계를 통해 속도 상수를 결정할 수 있었다. 전체 전환율에 대해 분석이 이루어지는 Arrhenius, Ingraham and Marrier, Coats and Redfern 방법으로 계산된 평균 활성화에너지 값은 서로 큰 차이가 나지 않았는데, DAO가 72~99 kJ/mol,  $C_{30}H_{62}$ 가 73~95 kJ/mol,  $C_{30}H_{58}O_4S$ 가 78~108 kJ/mol,  $C_{30}H_{63}O_3P$ 가 42~52 kJ/mol의 열분해 활성화에너지 값을 보였다. 또한, 전반적으로 승온속도가 상승함에 따라 활성화에너지와 빈도인자가 상승하는 경향을 보였다.

Coats and Redfern 방법과 Ozawa-Flynn-Wall 방법은 빈도인자가 계산되지 않는 한계가 있기 때문에, Arrhenius 방법과 Ingraham and Marrier 방법으로 빈도인자가 계산되었다. 하지만 활성화에너지와는 달리 빈도인자의 크기는 분석 방법이 달라지면 큰 차이를 보였다.

한편, 각각의 전환율별로 분석하는 Ozawa-Flynn-Wall 방법으로 계산된 평균 활성화에너지 값은 다른 분석 방법으로부터 얻은 값에 비하여 다소 차이를 보였다. Ozawa-Flynn-Wall 방법으로 분석된 활성화에너지는 전환율이 상승할수록 함께 증가하는 경향을 보였는데, 전환율에 따른 활성화에너지의 차이는 단일 물질인  $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{30}H_{58}O_4S$ ,  $C_{30}H_{63}O_3P$ 의 경우보다 복합물질인 DAO의 경우에 그 폭이 크게 나타났다. 이는 DAO가 단일 물질로 구성된 것이 아니라 여러 물질이 섞인 혼합물이기 때문에 열분해 초기에는 열분해가 쉽게 일어나는 비교적 적은 탄소수의 물질부터 열분해가 되기 시작하고 이후에는 탄소수가 많거나 분해되기 어려운 구조의 물질들이 분해되어 활성화에너지가 높게 나타난 것으로 판단된다.

Table 5. Activation energy calculated by Ozawa-Flynn-Wall method

Conversion	$E_a$ (kJ/mol)				$R^2$			
	DAO	$C_{30}H_{62}$	$C_{30}H_{58}O_4S$	$C_{30}H_{63}O_3P$	DAO	$C_{30}H_{62}$	$C_{30}H_{58}O_4S$	$C_{30}H_{63}O_3P$
0.1	102.1	62.6	97.0	89.3	0.9994	0.9844	0.9986	0.9325
0.2	105.3	64.7	99.9	96.8	0.9981	0.9847	0.9969	0.9373
0.4	111.2	69.1	106.4	103.4	0.9965	0.9826	0.9934	0.9433
0.6	123.5	70.9	111.9	110.9	0.9916	0.9836	1.0000	0.9563
0.8	143.1	72.8	113.4	113.5	0.9945	0.9845	0.9961	0.9779
0.9	158.4	73.9	112.7	114.8	0.9966	0.9845	0.9999	0.9844



탄소수 30인 단일 물질들을 비교하여 보면  $C_{30}H_{62}$ 는 비교적 단순한 긴 사슬의 물질이지만,  $C_{30}H_{63}O_3P$ 는 인과 산소 원자를 포함하면서 중심에 위치한 인 원자로부터 세 개의 결합 사슬이 존재하게 되고,  $C_{30}H_{58}O_4S$ 는 황과 산소 원자를 포함하면서 산소와 탄소 사이의 이중결합이 존재하게 된다. 이러한 구조적 차이에 의해서 활성화 에너지의 차이가 나타나는 것으로 판단되나, 구체적인 상관관계 파악을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

## 감 사

본 연구는 2011년도 한국에너지기술연구원 주요사업의 위탁 과제 지원과 2011년도 지식경제부 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20114010203070)을 받아 수행하였습니다.

## 사용기호

$\alpha$	: degree of conversion
$t$	: reaction time [min]
$n$	: reaction order
$k$	: rate constant [ $\text{min}^{-1}$ ]
$k$	: Boltzmann's constant [ $1.381 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$h$	: Planck's constant [ $6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ ]
$R$	: gas law constant [ $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ]
$T$	: absolute temperature [K]
$A$	: frequency factor, pre-exponential factor [ $\text{min}^{-1}$ ]
$E_a$	: activation energy [J/mol]
$\beta$	: heating rate [K/min]
$W$	: weight of sample [mg]

## 참고문헌

- Guseo, R., Dalla Valle, A. and Guidolin, M., "World Oil Depletion Models: Price Effects Compared with Strategic or Technological Interventions," *Technol. Forecast Soc. Change*, **74**, 452-469(2007).
- Sorrell, S., Speirs, J., Bentley, R., Brandt, A. and Miller, R., "Global Oil Depletion: A Review of the Evidence," *Energy Policy*, **38**(9), 5290-5295(2010).
- Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J. and Diaz, J. A. I., "A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua," *Fuel*, **86**(9), 1216-1231(2007).
- Yang, H., Yan, R., Chin, T., Liang, D. T., Chen, H. and Zheng, C., "Thermogravimetric Analysis-Fourier Transform Infrared Analysis of Palm Oil Waste Pyrolysis," *Energy Fuels*, **18**(6), 1814-

- 1821(2004).
- Kim, D. W., Lee, J. M. and Kim, J. S., "Study on the Pyrolysis Kinetics of RDF(Refuse Derived Fuel) with Thermogravimetric Analysis," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(6), 676-682(2009).
- Reina, J., Velo, E. and Puigjaner, L., "Thermogravimetric Study of the Pyrolysis of Waste Wood," *Thermochim. Acta*, **320**(1-2), 161-167(1998).
- Font, R., Marcilla, A., Verdú, E. and Devesa, J., "Thermogravimetric Kinetic Study of the Pyrolysis of Almond Shells and Almond Shells Impregnated with  $\text{CoCl}_2$ ," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **21**(3), 249-264(1991).
- Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y. A., Jones, D. D. and Hanna, M. A., "Thermogravimetric Characterization of Corn Stover as Gasification and Pyrolysis Feedstock," *Biomass Bioenergy*, **32**(5), 460-467(2008).
- Kök, M. V. and Pamir, M. R., "Comparative Pyrolysis and Combustion Kinetics of Oil Shales," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55**(2), 185-194(2000).
- Ambalae, A., Mahinpey, N. and Freitag, N., "Thermogravimetric Studies on Pyrolysis and Combustion Behavior of a Heavy Oil and Its Asphaltenes," *Energy & Fuels*, **20**, 560-565(2006).
- Kök, M. V. and Acar, C., "Kinetics of Crude Oil Combustion," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **83**(2), 445-449(2006).
- Ingraham, T. R. and Marrier, P., "Activation Energy Calculation from a Linearly Increasing Temperature Experiment," *Can. J. Chem. Eng.*, **42**(4), 161-163(1964).
- Laidler, K. J., *Reaction Kinetics. Volume One*, Pergamon Press, Oxford (1963).
- Coats, A. W. and Redfern, J. P., "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. II," *J. Polymer Sci. B: Polym. Lett.*, **3**(11), 917-920(1965).
- Gonçalves, M. L. A., da Mota, D. A. P., Teixeira, A. M. R. F. and Teixeira, M. A. G., "Pyrolysis of Petroleum Fractions - Kinetic Investigation by Thermogravimetry," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **91**(2), 341-346(2008).
- Conesa, J. A., Marcilla, A., Caballero, J. A. and Font, R., "Comments on the Validity and Utility of the Different Methods for Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 617-633(2001).
- Brown, M. E., Maciejewski, M., Vyazovki, S., Nomen, R., Semper, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H. L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H. O., Li, C. R., Tang, T. B., Roduit, B., Malek, J. and Mitsuhashi, T., "Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results," *Thermochim. Acta*, **355**(1-2), 125-143(2000).