

두 相異昇溫率의 DTA 曲線에 의한 Kinetic Parameter의 決定法

柳 榮 鴻* 田 海 秀*

Kinetic Parameters from Two Different DTA Traces

Young-Hong Yoo and Hai-Soo Chun

Department of Chemical Engineering, Woo-Sok University

Abstract

A "delta" method for two DTA traces of the same material at two different heating-rates and at any particular temperature, unlike the previous work¹⁾, was developed whereby both activation energy (E) and reaction order (n) could be directly obtained.

The values of E and n resulted from this method were compared with those obtained in the previous work and by the dynamic TGA method²⁾.

서 론

전보¹⁾에서는 한 DTA 곡선상의 미소간격에서 data를 취하여 활성화에너지(E)와 반응차수(n)를 동시에 얻는 방법을 강구했다. 본연구에서는 동일조건의 시료를 서로 다른 승온율로 Plot하여 얻어진 두 DTA 곡선 중 동일 온도점에서 data를 취하여 E와 n를 결정하는 delta method를 구명하고, 전보의 방법과 dynamic TGA법²⁾으로부터 얻은 값들과 비교검토하고자 한다.

실 험

DTA장치는 전보¹⁾와 같다. 시료량과 조작 방법을 모두 같은 조건으로 유지하며 공칭승온율 8, 4°C/min를 택하였으나, 실승온율은 각각 7.35, 3.63°C/min이었다. 그리고 DTA 곡선내 면적은 Planimeter와 tracing paper의 중량으로부터 환산하여 썼으며, 여기에 사용한天秤은 Mettler H-6 Digital type이다.

시료는 NaHCO₃ (Merk, GR) 10 mg을 취하였고 기준물질로서는 Al₂O₃ (Wacko, 1st)를 사용하였다.

결과 및 고찰

전보에서 쓴 약식은 다음¹⁾과 같고

*友石大學校 化學工學科

$$\frac{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)}{\ln\left(\frac{\bar{a}_1}{\bar{a}_2}\right)} = n - \frac{E}{R} \left\{ \frac{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}{\ln\left(\frac{\bar{a}_1}{\bar{a}_2}\right)} \right\}$$

여기서 하첨자 1, 2는 한 곡선상의 임의의 일정간격을 표시한다. 이 식에 따라 절편과 기울기로부터 n과 E는 각각 0.85, 23.8 kcal/mol였다(Fig. 1참조)

그리고 dynamic TGA법에서는 다음 식²⁾을 이용하였으며 이로부터 얻은 값은 n=0.80

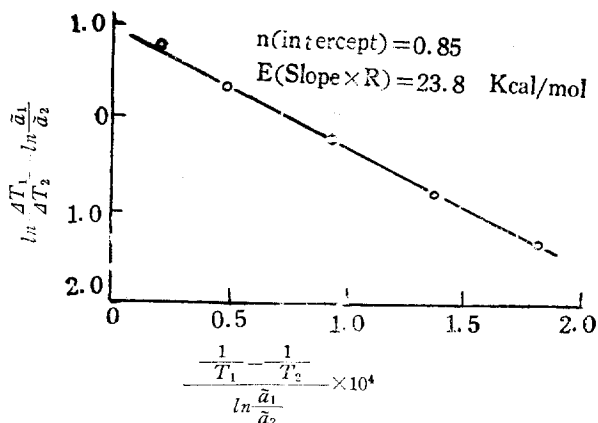


Fig. 1 Determination of n and E of NaHCO₃ from previous work¹⁾.

E=25.0 kcal/mol 이었다.

$$\ln \frac{R_1}{R_2} = n \ln \frac{\bar{w}_1}{\bar{w}_2} - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

여기서 $R = \frac{dw}{dt}$ 로서 thermogram의 기울기이며 실측하여 대입하고, \bar{w} 는 전감소량에서 임의점까지의 감소량을 감한 양이다.

이제 본연구에 적용할 식을 살펴보면, 단순분해반응이 진행되는 DTA계에서 에너지 수지식과 반응속도식을 결합하여 얻어진 식¹⁾은 다음 (1)식과 같고 여기에 대수취하여 정리하면 (2)식을 얻는다.

$$\frac{\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}}{A} = \left[\frac{\bar{a} - \alpha \Delta T}{A} \right]^{\frac{E}{R}} \cdot F \cdot \left(\frac{w_0}{w_1} \right)^{n-1} \quad (1)$$

$$\ln \left[\frac{\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}}{A} \right] = n \ln \left[\frac{\bar{a} - \alpha \Delta T}{A} \right] - \frac{E}{RT} + C \quad (2)$$

相昇溫率로 얻어진 두 DTA 곡선에 대하여 같은 온도점에서 delta method를 적용하면 다음과 같다.

$$\ln \left\{ \frac{\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}}{A} \right\}_1 = n \ln \left\{ \frac{\bar{a} - \alpha \Delta T}{A} \right\}_1 + C' \quad (3)$$

여기서 면적 (A, \bar{a})는 시간기준으로 환산된 값, 즉

$$A = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt, \bar{a} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt - \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \text{ 이다.}$$

만일 두 곡선면적이 같고 $\alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}$, $\alpha \Delta T$ 항의 값이 각각 ΔT , \bar{a} 의 값에 비하여 아주 작아서 무시할 수 있다면 (3)식은 다음과 같이 간단하게 된다. 즉

$$\ln \left(\frac{\Delta T}{\Delta T} \right)_1 = n \ln \left(\frac{\bar{a}}{\bar{a}} \right)_1 + c' \quad (4)$$

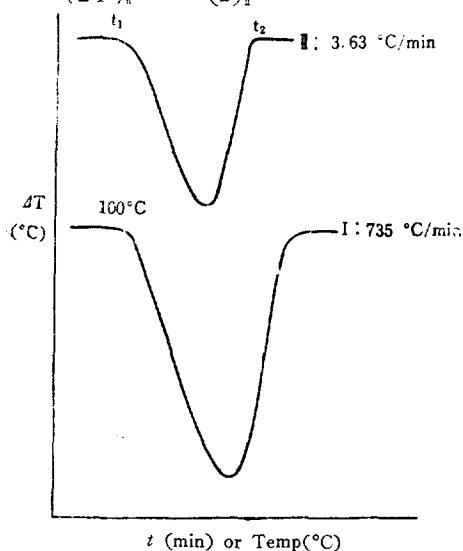


Fig. 2 DTA curves for NaHCO_3 at different heating rates.

이상의 식에서 하첨자 I, II는 승온율 I, II에서 얻어진 값을 나타낸다(Fig. 2 참조).

(4)식에 의한 결과를 Fig. 3에 나타냈고 그 직선의 기울기로부터 $n=0.81$ 를 얻었다. 그리고 활성화에너지값을 얻기 위하여는 (2)식을 정리하여, $\left\{ n \ln \left(\frac{\bar{a}}{A} \right)_1 - \ln \left(\frac{\Delta T}{\Delta T} \right)_1 \right\}$ 대 $\frac{1}{T}$ 를 Fig. 4에 Plot 했고 그 기울기로부터 $E=23.5 \sim 25.0$ kcal/mol를 얻었다. 이들 값은 위의 두 방법에 의한 값과 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다. 이에 관하여 Wendlandt³⁾는 $n=1$ 가정하에 $E=20$ kcal/mol의 값을 얻은 바 있고, 또 Tsuchiya⁴⁾는 초기율속 반응은 $n=1$ 이고 그 다음 단계반응(propagation)은 $n=2/3$ 로서 발표한 바도 있다.

한편 (4)식의 적용한계를 살펴보면, 두 DTA 곡선내 면적이 동일해야 하고, 면적은 시간기준으로 환산한 값이어야 한다. 만일 면적이 온도기준일 경우는, (즉

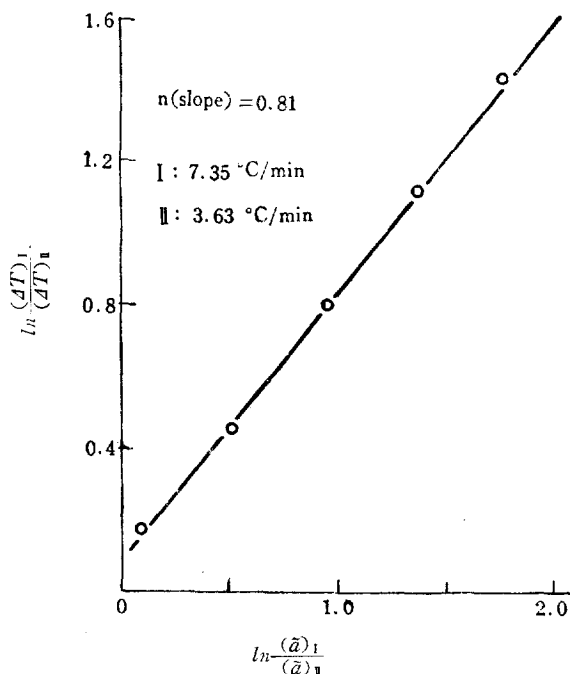


Fig. 3 Determination of n from a plot of Eq (4)

$A_T = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dT$, $\bar{a}_T = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dT - \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dT$) 동일량의 시료일지라도 승온율에 따라 다르므로 이 때의 적용식은 A_T , \bar{a}_T 및 HR 를 고려한 식을 택해야 한다. 그리고 (4)식 유도시 무시한 $\alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}$, $\alpha \Delta T$ 항은 thermogram상에서 실측하여야 하며, ΔT 와 \bar{a} 항에 비하여 아주

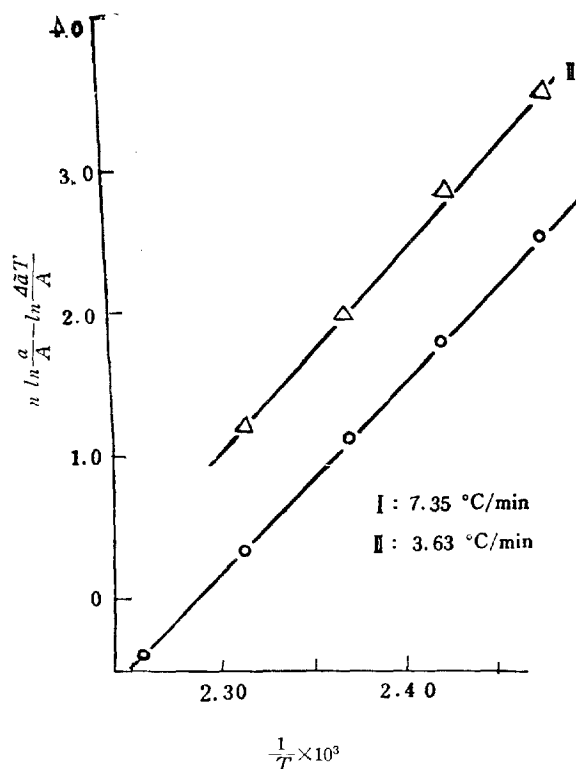


Fig. 4 Values of E obtained for different heating rates from a plot of Eq (2)

작아서 무시하더라도 영향 없었다. 즉 \bar{a} 값이 2.2~7.9 일 때 $\alpha(\Delta T)$ 값은 0.11~0.26이고, ΔT 값이 1.0~1.9 일 때 $\alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}$ 값은 0.02~0.04 이었으므로 무시했다.

결론

동일량의 시료를 相異승온율로 Plot 하여 동일편적 (시간기준으로 환산된 편적)을 나타내는 두 DTA 곡선을 택해서, kinetic parameters (n 와 E)를 결정하는

데 (4)식을 이용할 수 있다.

기호

$A = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dt$: total area based on time, (min)(°C)

$A_T = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dT$: total area based on temperature (°C)²

$\bar{a} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dt, - \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dT$, (min)(°C)

$C = F \left(\frac{w_0}{Aw_1} \right)^{n-1}$, constant

C_p : mean Specific heat capacity, cal/(gr)(°C)

E : activation energy, cal/mol

F : frequency factor

HR : heating-rate, °C/min

K : Calibration factor, cal/(gr)(°C)(min)

n : order of reaction

R : gas constant, cal/(mol)(°K)

$R_T = \frac{dw}{dt}$: rate of weight loss, gr/min

T : temperature, °C

ΔT : temperature differential, °C

t : time, min

w_0 : initial weight of reactant, gr

w_1 : total weight when diluted, gr

$\bar{w} = w_T - w$

w_T : total weight loss, gr

w : weight loss up to time t , gr

$\alpha = \frac{C_p}{k}$, min

참고 문헌

- 1) Y. H. Yoo and H. S. Chun, *J. KICChE*, **7**, 101 (1969)
- 2) E. S. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958)
- 3) W. W. Wendlandt, *J. Chem. Educ.*, **38**, 571 (1961)
- 4) R. Tsuchiya, *J. Chem. Soc., Japan*, **74**, 16 (1953)