

IR과 TGA에 의한 목재의 열분해반응에 관한 연구

최광식·우성일·정인재

한국과학기술원 화학공학과
(1987년 3월 9일 접수, 1987년 9월 29일 채택)

A Study on the Pyrolysis of Wood by Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis

Kwang Sik Choi, Seong Ihl Woo and In Jae Chung

Dept. of Chem. Eng., KAIST, P.O. BOX 131, Cheongryang 131, Seoul, Korea
(Received 9 March 1987; accepted 29 September 1987)

요 약

목재의 열분해반응을 TGA를 이용하여 실험하였으며 이에 따른 구조변화를 살펴보기 위하여 적외선 스펙트럼을 조사하였다. Pure wood의 경우 400°C까지 지방족 혼합물이 주를 이루었으나, 그 이상의 온도에서는 방향족 혼합물로 교체되면서 500°C 이상에서는 aromatic network으로 성장해갔다.

또한 촉매효과를 살펴보기 위하여 5 wt%의 K_2CO_3 를 목재에 포화시켰다. 상온에서 K_2CO_3 를 섞은 목재의 IR-스펙트럼은 C-O-K, C-O-H 결합에 기인한 $KHCO_3$ 와 유사한 스펙트럼을 보였다. 200-300°C 사이에서 열분해된 시료는 분해중 생성된 물에 의한 가수분해반응으로 인하여 free KOH의 생성을 보였다. 700°C 이상에서는 K_2CO_3 와 탄소와의 반응으로 생성된 potassium이 손실되는 것을 알 수 있었다.

Abstract—The pyrolysis reactions of wood were studied by means of TGA and infrared spectroscopy. Series of spectra of wood recorded at various stages of pyrolysis indicated that mixtures of aliphatic material predominated upto about 400°C, but aromatic mixtures dominated above 400°C. Polymeric carbon network structures were continued to grow as the pyrolyzing temperature was further increased.

In order to investigate the catalytic effects of K_2CO_3 on the pyrolysis reaction, 5wt% of K_2CO_3 was impregnated to the pure wood sample at room temperature. Some absorption bands of K_2CO_3 -impregnated wood appeared at the same frequencies as those of $KHCO_3$, which were resulted from the participation of C-O-K bonds as well as C-O-H bonds. The samples pyrolyzed between 200-300°C produced free-KOH by the hydrolysis of K_2CO_3 with water generated during the pyrolysis. Above 700°C, the metallic potassium produced by the reaction of K_2CO_3 and carbon was evolved prominently.

1. 서 론

석유의 고갈로 인해 도시폐기물, 석탄, 바이오매스 등과 같은 고체의 열화학적 공정을 통한 대체에너지 개발연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 재생성의 에너지

원인 바이오매스는 석탄과 비교해 볼 때 반응성이 높을 뿐만 아니라 황의 함량이 거의 없어 대기오염에 대한 문제가 없고, 또한 회분이 석탄의 경우 10% 정도인데 반해 바이오매스는 1% 정도이기 때문에 회분처리가 용이하다. 이러한 바이오매스의 장점을 살펴 char, gas

및 oil 생성물을 얻어 유용한 화학적 원료나 연료로 전환시키는 연구가 미래 에너지 해결책의 하나가 될 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구는 바이오매스중에서도 가장 비중이 큰 wood의 열분해에 의한 전환공정을 연구하였다.

Wood의 열분해는 흡열과 발열이 함께 일어나는 상당히 복잡한 반응을 포함하고 있다. 그러나, 전체적인 공정은 두단계로 나눌 수 있다[1]. 제 1단계는 tar, levo-glucosan, char 그밖의 CO, CO₂, H₂O 등의 휘발성분을 발생시키는 탈휘발화이며, 제 2단계는 기체와 고체, 기체와 기체 상호작용에 따른 반응이다. 그런데 제 1단계는 온도에만 의존하지만 제 2단계는 입자크기, 가열속도, 어떤 온도영역에서의 체류시간, 압력, 운반기체속도 등을 포함하는 광범위한 인자들에 영향을 받는다. 열분해반응기를 설계하기 위하여 반응속도론적 변수로써 반응차수, 활성화에너지, 반응속도정수 및 Arrhenius 인자에 대한 많은 보문이 발표되었다[2-5]. 그리고 alkali carbonates와 같은 촉매의 사용은 수증기/탄소반응, 바이오매스의 열분해반응 등에 상당한 영향을 끼치는 것으로 알려졌는데, 예를 들어 K₂CO₃를 첨가시 반응온도를 낮출 뿐만 아니라 기체 생성물이 증가되고 특히 H₂-기체가 많이 생성되는 것으로 보고되었다[6-7].

지금까지 바이오매스의 열분해에 대한 kinetics와 기체 생성물 분포에 대한 많은 문헌을 찾을 수 있었지만 그에 대한 mechanism을 규명하기는 매우 어렵다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 바이오매스의 열분해반응을 더욱 상세히 이해하기 위해서 pure wood를 시료로 하여 분해온도에 따른 고체의 구조적 변화 및 K₂CO₃를 함침시킨 wood를 시료로 사용하였을 경우에 촉매효과를 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

입자크기가 0.105-0.149 mm인 분말형태의 wood를 시료로 사용하였다. 또한 촉매효과를 살펴보기 위하여 탄산칼륨을 사용하였는데 500 mg의 K₂CO₃를 beaker에 담아 증류수와 함께 homogeneous emulsion으로 만들어 주기 위하여 2시간 동안 교반시킨 후 진공건조기에 넣어 30°C를 유지시키며 3일 동안 건조시켰다. 건조된 시료들은 silica gel이 들어 있는 desiccator에 보관하였다. 실험에서 사용한 wood의 분석치는

Table 1. Typical element analysis of wood sample.

Proximate Analysis(wt%)		Ultimate Analysis(wt%)	
volatile matter	81.0	carbon	47.3
fixed carbon	17.4	hydrogen	6.1
ash	1.6	oxygen	44.9
		nitrogen	0.1
		ash	1.6

Table 1과 같다.

2-2. 실험방법

질량을 10⁻⁷ mg까지 측정가능한 Cahn 2000-electrobalance를 이용하여 열분해 온도에 따른 시료의 중량감소를 측정하였다. 실험장치는 Fig. 1과 같으며 반응기의 상세한 부분은 Fig. 2와 같다.

초기시료의 무게는 10 mg 정도로 하여 직경이 6 mm, 높이 7 mm인 원통형의 sample holder 바닥에 시료를 편편하게 만든 다음 Fig. 1에서 6, 9번의 vacuum cock으로 balance를 밀폐시킨 후 진공펌프를 이용하여 10⁻⁴ mmHg의 진공상태를 만들어 balance내에 들어 있는 산소와 수증기를 제거하였다. 11, 12번의 cock을 닫고 6번 cock를 열어 He-gas로 상압까지 채운 다음 9번 cock를 열어 유속이 80 ml/min가 되도록 했는데 다음과 같은 절차로 돌려보냈다.

고순도의 He-기체를 먼저 구리조각으로 충전시킨 직경 0.25 in, 길이 2 m의 스테인레스관을 통과시켜 잔존

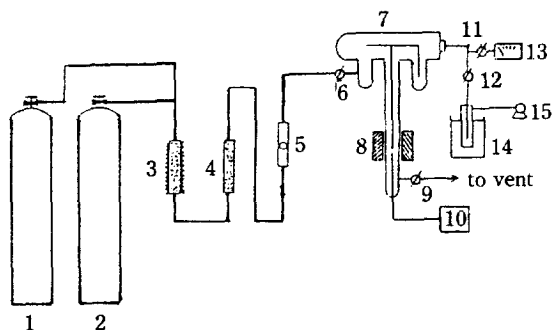


Fig. 1. Experimental apparatus.

1. He gas cylinder 2. H₂ gas cylinder
3. Oxy-trap 4. Water-trap
5. Flow meter
- 6,9,11,12. Vacuum cocks
7. Cahn-electro-balance
8. Furnace
10. Temperature-programmer-controller
13. Vacuum gauge 14. Vacuum-trap
15. Vacuum pump

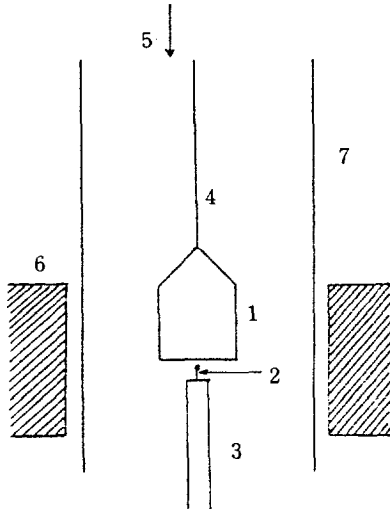


Fig. 2. Details of reactor.

1. Sample holder
2. Thermocouple wire (Chromel-Alumel)
3. Thermocouple-insulant
4. Nichrom wire
5. He-gas flow
6. Furnace
7. Quartz tube

하는 산소를 제거하고 silica gel이 채워진 drierite column을 지나 수증기를 제거하여, 건조된 He-gas로 반응기에 들어 가게 된다. 여기서 산화구리(CuO)는 수소를 이용하여 구리층을 300°C로 유지하여 구리(Cu)로 환원시켰다. He의 유속을 80 ml/min으로 한 것은 열전달 및 질량전달에 따르는 저항을 최소로 하고, 고온실험에 따르는 자연대류를 제거시키기 위한 것이다.

실험은 상온에서 10°C/min로 어느 일정온도까지 승온시켰다가 급속냉각시켰다. 시료를 반응기에서 채취하여 KBr에 혼합하고 미세한 분말을 만든 다음, 가압하여 disk 형태의 pellet을 만들어 적외선 분광기를 사용하여 열분해시 온도변화와 K₂CO₃에 따른 구조변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Band assignments

Zabankov는 셀룰로오스 및 그 유도체에 대한 적외선 스펙트럼을 체계화 시켰다. 본 연구에서 스펙트럼의 해석은 여러 문헌[8-15]에 기초하여 되도록 정확히 파악하고자 하였다. Fig. 3의 pure wood에 대한 스펙트럼(25, Fig. 3)에서 wave number가 3400 cm⁻¹ 부근의 매우 강한 흡수띠(absorption band)는 hydroxyl

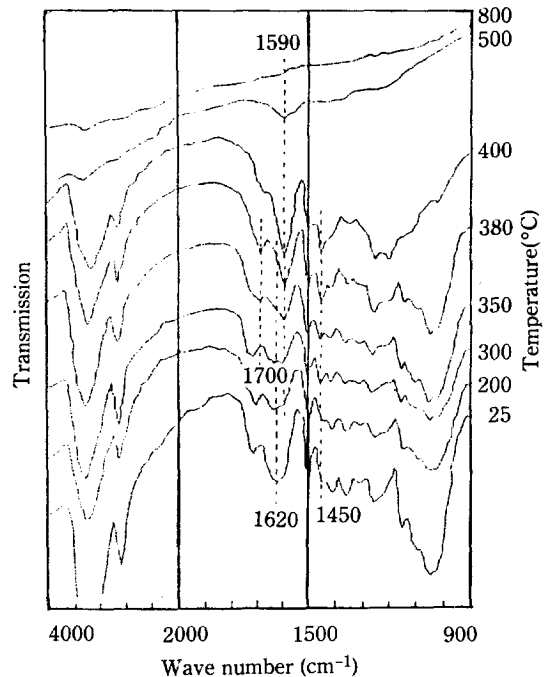


Fig. 3. Infrared spectra of pure wood and its pyrolysis products.

group의 stretching vibration과 물리 흡착된 수분 band를 나타내는 것이다. 그리고, 2900 cm⁻¹ 부근의 band는 -CH, -CH₂에 의해서 흡수되는 aliphatic 성분들을 나타낸다. 2500-1800 cm⁻¹ 영역에서는 이렇다 할 만한 흡수강도가 보이지 않았다. 1720 cm⁻¹ 부근의 narrow band는 에스테르나 carboxyl group에 들어 있는 carbonyl group의 stretching vibration에 기인하는 스펙트럼이다. 1620 cm⁻¹의 흡수띠는 리그닌(lignin)의 방향족 고리(aromatic ring)에 기인한다. 순수한 셀룰로오스의 경우 이 부분의 band는 나타나지 않는다[15]. 1500-1300 cm⁻¹ 영역의 band는 C-H deformation mode로 지적되고 있다[8-14]. 이 영역은 wood중 화학적, 구조적 변화에 민감하다[8]. 1260 cm⁻¹의 영역에 집중된 broad band는 에테르와 같은 C-O 결합에 의한 것이다. 1100-1000 cm⁻¹ 영역의 band는 -OH deformation이나 C-OH stretching vibration에 기인한 것이다.

3-2. 순수목재의 열분해

•온도가 상승함에 따라 목재의 색깔이 변색되어 갈색으로 되었다가 검은 색으로 변하면서 탈색되어 간다. 이 때 스펙트럼의 형상도 조금씩 변하게 되는데 200°C

까지 열분해했을 경우 목재의 색은 초기시료와 별 다를 바 없었으며 300°C에서 wood의 색은 균일한 갈색으로 변색되었으나 전체적인 목재의 구조는 계속 유지되고 있었다. 그러나, 좀 더 확산되고 구조적 질서도가 조금 감소된 것을 알 수 있었다. 즉, 리그닌의 방향족 ring 구조가 많이 파괴되었으며(1620 cm^{-1}), aromatic C-H stretching mode에 기인한 스펙트럼이 나타나기 시작하였다(1590 cm^{-1}). 이것은 350°C, 380°C의 스펙트럼에서 더욱 뚜렷하게 볼 수 있었다. 또한 1700 cm^{-1} 의 band가 350°C에서 shoulder를 형성하다가 380°C에서 약한 band를 형성했는데 이것은 열분해가 진행됨에 따라 hydroxyl group이 감소하여 상대적으로 aliphatic ketone의 성질을 보여주는 것으로 여겨진다. 400°C 이상에서 열분해한 경우 wood의 색은 완전히 검은 색으로 변하였으며 중량감소는 거의 다 이루어졌다. 이때까지의 기체 생성물은 주로 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 등으로 추정된다[6]. Fig. 4에서는 pure wood, cellulose, K_2CO_3 를 함침시킨 wood, 그리고 pure lignin 각각에 대한 열중량곡선(TGA-curve)이다. 이 그림에서 보듯이 pure wood의 중량감소는 400°C에서 약 86%가 이루어졌다.

전반적으로 볼 때 시료는 대부분 aliphatic C-H group의 혼합물에서 aromatic C-H group의 물질로 변해가는 것을 보여주었다. 즉, 목재의 대부분의 성분이 파괴되어 감에 따라 두개의 주요 흡수 스펙트럼이 나타났는데 하나는 1450 cm^{-1} 로 400°C까지 강도가 증가하다가 그 이상의 온도로 올라감에 따라 쇠퇴해 가는

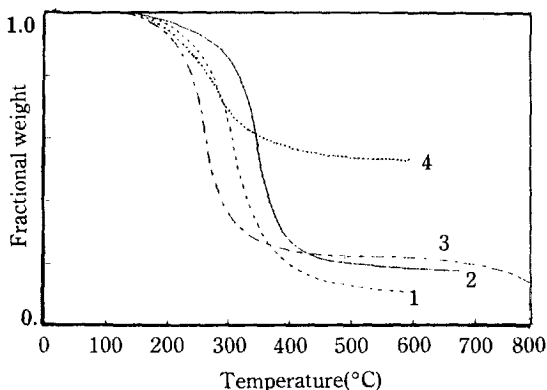


Fig. 4. Temperature-weight change curves of pyrolysis.

1. Cellulose (from ref. 16)
2. Pure wood
3. K_2CO_3 -impregnated wood
4. Lignin (from ref. 17)

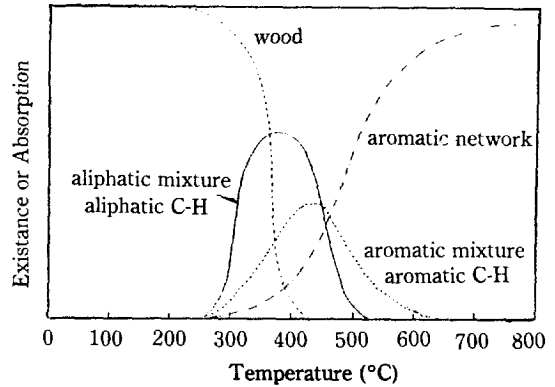


Fig. 5. Schematic diagram of pyrolysis for pure wood.

경향을 알 수 있고, 또 하나는 1590 cm^{-1} 인데 온도가 올라감에 따라 상대적으로 강도가 증가하다가 500°C 이상에서 이 band는 소멸되어 갔다. 500°C 이상에서 열분해가 이루어질 때 명확한 스펙트럼은 보이지 않고 연속흡수(continuum absorption)만을 유지했다. 이것은 탄화가 진행됨에 따라 IR-blackening 현상이 나타나기 때문이다.

본 연구에서 얻어진 data와 band assignment에 의해서 목재의 열분해과정에서 일어나는 구조변화를 Fig. 5와 같이 도식적으로 추측할 수 있다. TG-curve (Fig. 4)에서 보듯이 200°C 이하에서도 약간의 분해가 이루어짐이 관찰되었다. 이러한 낮은 온도에서 분해되는 양은 순도, 고분자 길이, 결정도 등에 영향을 받는다고 여겨진다. 300°C 근처에서 wood의 구조는 주로 지방족 혼합물(aliphatic mixture)이 주를 이루다가 방향족 혼합물(aromatic mixture)로 교체되면서 흡수되는 뚜렷한 성분없이 쇠퇴하기 시작하여 800°C에서 사라진다. 즉, 500°C 이상에서는 IR-blackening이 계속되는 것으로 보아 carbon으로만 되어 있는 aromatic network 구조가 성장해 감을 알 수 있었다.

3-3. 목재의 열분해에 따른 K_2CO_3 의 영향

순수한 K_2CO_3 의 경우 1440 cm^{-1} 에 매우 강한 흡수 band가 있으며 880 cm^{-1} 에 이보다 약한 강도의 band가 나타나는 것을 문헌[9]으로부터 알 수가 있었다. Fig. 6에서 보듯이 본 연구에서 사용한 K_2CO_3 도 1370 cm^{-1} 를 제외하고는 유사한 band를 보여주고 있다. Solomon[16]은 진공하에서 pellet을 110°C에서 48시간 동안 건조시켜 적외선 스펙트럼을 측정한 결과 1370

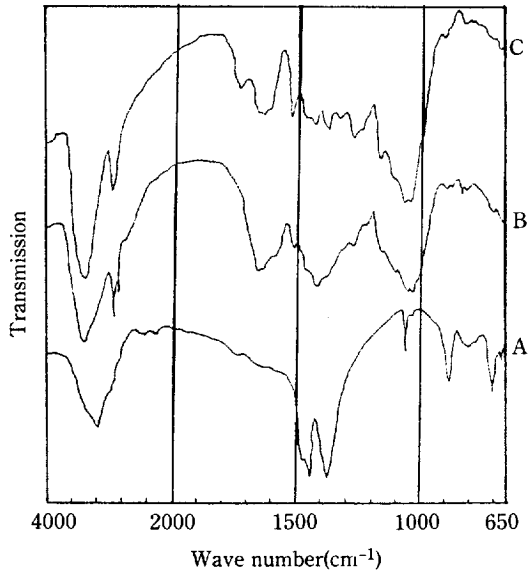


Fig. 6. Infrared spectra [K_2CO_3 (A), K_2CO_3 -impregnated wood(B), pure wood(C)]

cm^{-1} 의 band가 사라졌다고 보고했다. 그러므로 본 연구에서도 마찬가지로 1370 cm^{-1} 의 band는 수화물이 존재하기 때문에 나타나는 흡수 band로 여겨진다 [Fig. 6(A)].

순수한 목재분말에 증류수를 이용하여 K_2CO_3 를 포화시킨 후 건조시켜 적외선 스펙트럼을 관찰했는데, 그 결과 K_2CO_3 의 성질을 거의 찾아 볼 수 없었다 [Fig. 6(B)]. 즉, 1650 cm^{-1} 와 1400 cm^{-1} 의 흡수띠는 $KHCO_3$ 와 같은 스펙트럼을 나타내는 것이다 [18]. Yuh와 Wolf [19]는 H_2O 의 영향을 살펴보기 위하여 K_2CO_3 를 물에 적셨다가 건조시켜 적외선 스펙트럼을 관찰하였는데 $1650, 1400\text{ cm}^{-1}$ 에 흡수띠가 나타나지 않고 순수 K_2CO_3 와 같은 스펙트럼을 보였다고 보고했다. 그들은 또한 K_2CO_3 를 coal에 직접 고체상태로 섞어 IR을 측정한 결과 1650 cm^{-1} 와 1400 cm^{-1} 에서 흡수 band를 관찰했다고 보고했다. 이러한 결과로 미루어 보아 $KHCO_3$ 형태의 스펙트럼이 나타나는 것은 촉매 활성도가 높은 potassium염과 목재중의 carbon substrates의 상호작용에 의해 salt-surface complex를 형성, 즉 C-O-K, C-O-H 결합의 참여로 인한 band 형성이라 결론지을 수 있다.

Fig. 7과 Fig. 8은 K_2CO_3 를 증류수내에서 5wt%로 포화시켜 진공건조기에서 건조시킨 시료를 열분해했을 때 각각의 온도에서의 적외선 스펙트럼이다. 온도를

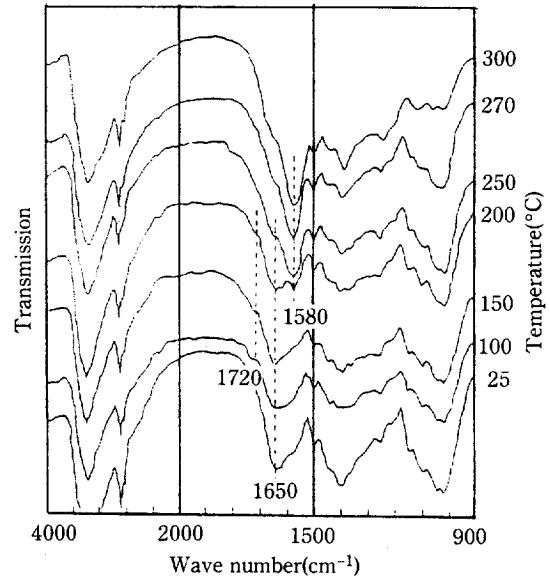


Fig. 7. Infrared spectra of 5wt% K_2CO_3 -impregnated wood and its pyrolysis products (25-300°C).

150°C 까지 상승시켰을 때 별 다른 스펙트럼의 변화를 살펴볼 수 없었으나 탄화가 시작되려는 약간의 구조적 변화가 있었고 시료의 색깔은 매우 약한 갈색으로 변색되었다. 200°C 까지 열분해했을 경우 목재의 색은 갈색으로 변했는데 이는 pure wood를 300°C 까지 열분해

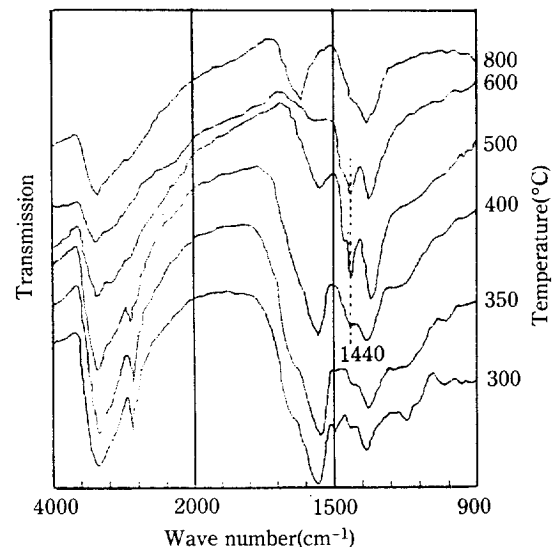
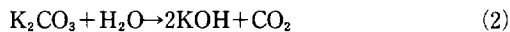
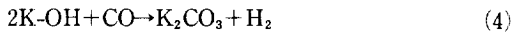


Fig. 8. Infrared spectra of K_2CO_3 -impregnated wood and its pyrolysis products (300-800°C).

한 경우와 거의 같은 색이었다. 또한 200°C에서부터 1580 cm⁻¹의 aromatic C-H stretching mode에 기인한 흡수 band가 형성되기 시작하였다. 250°C 이상의 온도로 열분해했을 때 1650 cm⁻¹ band는 상당히 감소되었으며 1580 cm⁻¹의 band가 뚜렷해졌다. 이 band는 pure wood의 경우 300°C에서부터 관찰되는데 비해 K₂CO₃를 포화시킨 wood는 200°C에서부터 나타나는 것으로 보아 pure wood보다 훨씬 낮은 온도에서 열분해반응이 시작됨을 알 수 있었다. 250°C에서 시료는 검은 빛의 갈색으로 변화하였으며 300°C에서 완전히 검은 색으로 변화하였다. 그리고, 200-300°C 사이에 탄화시킨 시료를 대기중으로 꺼낼 때 sample holder가 축축히 젖어 있는 것을 발견할 수 있었는데 이것은 carboxylates와 같은 약산염이나, 열분해 동안에 생성되는 H₂O에 의해서 K₂CO₃의 일부가 hydrolysis 반응으로 인해서 free KOH가 생성되는 것으로 추측된다[20].



400°C 이상 계속 열분해했을 때 K₂CO₃의 스펙트럼 (1440, 1370 cm⁻¹)이 다시 나타나는 것으로 보아 다음의 반응이 이루어진다고 생각할 수 있다[21].



K₂CO₃의 스펙트럼은 500°C 정도에서 상당히 강한 band를 보여주다가 800°C에서는 다시 KHCO₃의 스펙트럼을 보였다. TGA-curve (Fig. 4)에서 보듯이 열분해된 char가 700°C에서부터 다시 중량감소를 보였으며, 이것은 촉매 활성도가 높은 K₂CO₃가 탄소와 반응하여 potassium vapor와 일산화탄소를 생성시키기 때문이다[7]. 이에 따른 반응기구는 다음과 같다.



이때 Fig. 2의 반응관 부분중 석영관이 불투명해지고 쉽게 깨지려는 재질의 변화를 가져왔다. 또한 굵네시커 대기중에 꺼내었을 때 sample holder에는 하얀 부착물을 볼 수가 있었는데, 이러한 사실들은 K₂CO₃와 carbon과의 반응으로 potassium이 생성되고 일부가 증발하여 손실되기 때문이다[21, 22].

K₂CO₃를 첨가한 wood 분말이 헬륨기류하에서 승온 속도 10°C/min로 열분해되는 동안의 일련의 결과를 Fig. 9에 도식적으로 정리해 놓았다. 따라서 pure

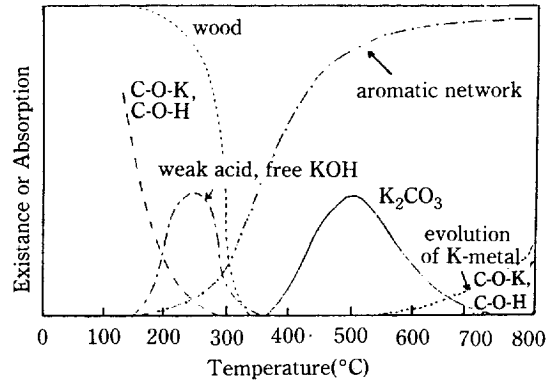


Fig. 9. Schematic diagram of catalytic effects for pyrolysis of wood.

wood와 비교해 볼 때 K₂CO₃가 첨가되었을 경우에 열분해반응과 carbonization이 촉진되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1. Pure wood의 열분해에 따른 구조변화는 350°C 근처에서 지방족 혼합물의 band 형성으로부터 380°C 이후 점차적으로 방향족 혼합물의 생성을 보이다가 500°C 이상 온도가 증가함에 따라 aromatic network으로 성장해갔다.

2. 5wt%의 K₂CO₃를 함침시킨 목재를 상온에서 적외선 스펙트럼으로 관찰한 결과 C-O-K, C-O-H 결합에 의하여 K₂CO₃ 고유의 band를 볼 수 없었으며 pure wood보다 열분해 온도가 약 100°C 정도 낮아졌다.

3. 또한 200-300°C에서 K₂CO₃의 일부가 hydrolysis 반응으로 인하여 free KOH가 생성되었다가 400°C 이상에서 다시 K₂CO₃로 전환했으며, 700°C 이상에서는 K₂CO₃와 carbon과의 반응으로 생성된 potassium이 손실되었다.

REFERENCES

1. Shafizadeh, F.: *Advan. Carbohydrate Chem.*, **23**, 419 (1985).
2. Fairbridge, C., Ross, R.A. and Spooner, P.: *Wood Sci. Tech.*, **9**, 257 (1975).
3. Fairbridge, C. and Ross, R.A.: *Wood Sci. Tech.*, **12**, 185 (1978).
4. Fairbridge, C., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 497

- (1978).
5. Pyle, D.L. and Zaror, C.A.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 147 (1984).
 6. Baker, E.G., et al.: *Chem. Eng. Prog.*, **3**, 226 (1983).
 7. Ross, R.A. and Fong, P.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 197 (1981).
 8. Zabankov, R.G.: "Infrared Spectra of Cellulose and its Derivatives", Consultant Bureau, New York (1966).
 9. Miller, F.A. and Wilkins, C.H.: *Anal. Chem.*, **24**, 1253 (1952).
 10. Miller, F.A., et al.: *Spectrochim Acta.*, **16**, 135 (1960).
 11. Higgins, H.G., et al.: *J. Polym. Sci.*, **51**, 59 (1961).
 12. Colthup, N.B., et al.: "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York (1964).
 13. Bernitt, D.L., et al.: *J. Chem. Phys.*, **42**, 3552 (1965).
 14. Cael, J.J., et al.: *J. Chem. Phys.*, **62**, 1145 (1975).
 15. Morterra, C. and Low, M.J.D.: *Carbon*, **21**, 283 (1983).
 16. Shafizadeh, F.: *Appl. Polym. Symp.*, **28**, 153 (1975).
 17. Suzuki, M., et al.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 271 (1978).
 18. Solomon, P.R. and Carangelo, R.M.: *Fuel*, **61**, 663 (1982).
 19. Yuh, S.J. and Wolf, E.E.: *Fuel*, **62**, 252 (1983).
 20. Morterra, C. and Low, M.J.D.: *Carbon*, **23**, 335 (1985).
 21. McKee, D.W.: *Carbon*, **20**, 59 (1982).
 22. Yamashita, Y.: *Carbon*, **20**, 41 (1982).