

목질바이오매스의 초임계수 처리에 의한 리그닌의 화학적 변환

*이 수민¹⁾, 이 오규²⁾, 최 석환³⁾, 최 준원⁴⁾, **최 돈하⁵⁾

The effect of supercritical water treatment on the chemical variations of lignin

*Soo-Min Lee, Oh-Kyu Lee, Seok-Hwan Choi, Joon-Weon Choi, **Don-Ha Choi

Key words : supercritical water(초임계수), saccharification(당화), lignin(리그닌), lignocellulosics(목질 바이오매스), *Populus alba*×*glandulosa*(현사시나무), monomeric sugars(단당류), gel permeation chromatography(겔투과크로마토그래피)

Abstract : The modified supercritical water treatment method is adopted for hydrolysis of wood powder, *Populus alba*×*glandulosa*. This modified method is containing 0.05% HCl or HNO₃ as acid catalyst. The supercritical water treatment(SCW) was performed for 1 min. with 350°C, 380°C, 400°C and 425°C, respectively, under 230 ± 10 atm using continuous flow system. When acid was added to powder prepared for SCW treatment, the yields of monomeric sugars were significantly increased. The lignin remained after supercritical treatment was applied to gel permeation chromatography(GPC) for molecular weight distribution analysis. Compared to the lignin produced from SCW treatment without acid catalyst, the average molecular weight of lignin compounds treated with acid was clearly decreased. Particularly, Mn/Mw ratio is decreased. This result shows supercritical water treatment of wood powder can change the molecular weight of lignin to small size. However, it is necessary to be further studied for exactly characterizing the lignin produced from supercritical water treatment.

1. 서론

최근 국제 유가의 급격한 상승과 환경에 대한 인류의 관심이 증대되면서, 전세계적으로 재생에너지 개발이 중점적으로 수행되고 있다. 바이오에너지는 지구상에 존재하는 바이오매스를 이용하여 에너지를 생산하는 것으로, 다양한 종류의 바이오매스 중 목질계 바이오매스는 양적으로 매우 풍부하고 재생 가능하며 지구 온실가스에 영향을 미치지 않는 장점을 지니고 있어서 환경오염의 주원인인 석탄이나 원유 등 화석자원을 대체할 수 있는 미래의 청정에너지 자원으로 부각되고 있다. 목질바이오매스는 예로부터 장작 형태로 직접 연소에 의해서 에너지를 획득하는 매우 친근한 연료로 사용되어 왔다. 최근 들어 이러한 목질바이오매스는 간단한 가공공정을 통해 목재칩(wood chip)이나 펠릿(pellet) 등으로 제품화되어 열병합발전소나 가정용 난방장치 연료로 공급되고 있다.

목질바이오매스의 주성분인 셀룰로오스는 다양한 과정을 거쳐 글루코오스로 당화시킨 후에

에탄올 발효를 통해 바이오에탄올 생산에 이용된다. 현재 연구 과정에서 목질바이오매스를 이용한 바이오에탄올 생산에서는 효과적인 당화와 당화에 소요되는 비용적인 문제로 인하여, 실험실 규모에서 당화 및 발효가 기술적으로 가능함에도 상용화가 이루어지지 못하고 있다. 기존의 목질 바이오매스의 당화에는 산가수분해법과 효소가수분해법을 들 수 있는데^{1), 2)}, 산가수분해법은 산에

-
- 1) 책임저자의 소속: 국립산림과학원 화학미생물과
E-mail : lesoomin@forest.go.kr
Tel : (02)961-2745 Fax : (02)961-2769
 - 2) 제2저자의 소속: 국립산림과학원 화학미생물과
E-mail : oklee@forest.go.kr
Tel : (02)961-2744 Fax : (02)961-2769
 - 3) 제3저자의 소속: 국립산림과학원 화학미생물과
E-mail : choish@forest.go.kr
Tel : (02)961-2750 Fax : (02)961-2769
 - 4) 제4저자의 소속: 서울대학교 산림과학부
E-mail : cju@snu.ac.kr
Tel : (02)880-4788 Fax : (02)873-2318
 - 5) 교신저자의 소속: 국립산림과학원 화학미생물과
E-mail : cdonha@forest.go.kr
Tel : (02)961-2741 Fax : (02)961-2769

의한 반응기 부식, 산 회수의 어려움이 치명적인 단점으로 지적되었으며, 효소가수분해의 경우에는 공정 효율 및 경제성 등에서 문제점이 도출되어 이러한 고전적인 방법을 대체할 수 있는 새로운 기술개발에 관심을 가지게 되었다³⁾.

초임계수를 이용한 목질 바이오매스의 당화 방법은 전처리를 요구하지 않는 새로운 방법으로 처리 속도가 매우 빠르고, 화학물질을 사용하지 않는 친환경적인 당화 방법이다. 본 연구에서는 소량의 촉매 처리를 통해 당화율이 증가하는 것을 확인하였고, 초임계수 반응을 통해 생성된 리그닌의 분석을 수행하였다.¹⁾

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

공시재료는 현사시나무 (*Populus alba* × *glandulosa*)를 사용하였으며, 경기도 용인군 국립산림과학원 포플라 시험림에서 채취한 후에 목부 부분을 칩 상으로 분쇄하여 상온에서 건조시켰다. 기건 상태의 칩은 초임계수 분해 실험에 적합하도록 Planetary mono mill을 이용하여 분쇄한 후에 60 mesh 표준체로 걸러서 통과한 분말을 사용하였다. 최종적으로 실험에 사용한 현사시나무의 함수율은 약 10% 이었다.

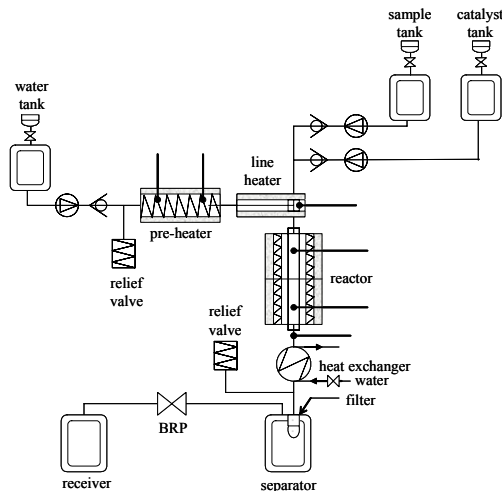


Fig. 1 Schematic diagram for flow type supercritical water system.

2.2. 초임계수 장치 및 처리

초임계수 당화장치의 모식도는 Fig. 1에 제시하였다. 연속식 초임계수 장치는 시료탱크 (sample tank), 증류수탱크(water tank), 펌프 (pump), 히터(pre-heater와 line heater), 반응관(reactor)와 열교환기(heat exchanger)로 구성되어 있다. 초임계수 장치의 안전장치로는 두 개의 안전밸브(relief valve)를 pre-heater 앞과 반응관 뒤에 각각 설치하였다. 초임계수 당화반응은 반응 전에 원하는 온도와 압력조건에 도달한 후에 분말상의 목질바이오매스를 증류수와 혼합한 후에 펌프를 이용하여 초임계수 당화 반응관으로 흘려주면서 일어난다.

본 실험에서 사용한 압력조건은 230 ± 10 atm

과 330 ± 10 atm 이었다. 각각의 압력조건 하에서 아임계 온도 (350°C)와 초임계 온도 (380°C , 400°C , 425°C)에서 각각 60초 동안 실시하였다 (Fig. 2).

현사시나무 목분은 증류수와 10g:500ml 비율로 혼합하여 사용하였으며 시료탱크에서 시료가 가라앉지 않도록 공기를 주입하여 교반해 주었다. 동일한 처리 조건에서 당화율을 증대시키기 위해 염산과 질산을 최종 농도 0.05% 수준에서 첨가하여 시료를 제조하였다. 초임계수 당화 장치는 분해매체인 증류수를 공급하는 펌프와 슬러리 상태의 시료를 반응관에 주입하는 펌프를 분리한 dual pump system을 사용하였다. 증류수 탱크에 저장된 증류수는 반응관의 온도가 원활히 도달할 수 있도록 일차적으로 preheater에서 예열된 후에 반응관으로 주입된다. 초임계수 반응관 온도가 실험조건에 도달하면 시료탱크에 저장된 슬러리 상태의 현사시나무 목분을 직접 반응관으로 주입하여 preheater를 거쳐 공급되는 증류수와 혼합되어 반응관을 통과하면서 당화반응이 일어난다.

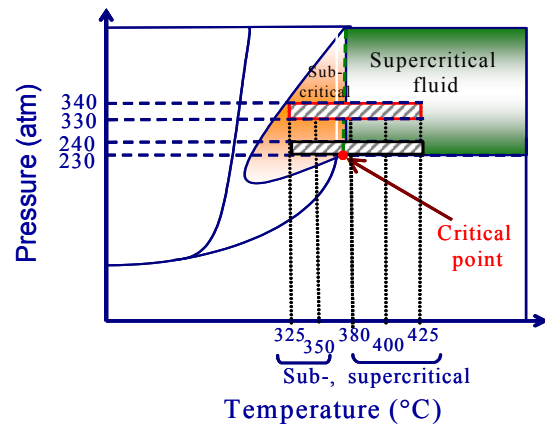


Fig. 2. Experimental scheme of sub- and supercritical treatments of poplar wood (*Populus alba* × *glandulosa*)

2.3. 초임계수 분해산물 분석

2.3.1. 목질바이오매스 분해율

현사시나무 목분의 초임계수 분해산물에서 미분해 고형분은 거름종이로 분리한 후 이물 상온에서 건조, 정량하여 초임계수 처리조건에 따른 현사시 나무의 분해율을 측정하였다.

2.3.2. 단당류 분석

액상의 초임계수 분해산물에 존재하는 단당류는 고성능 이온교환 크로마토그래피 (HPAEC, Dionex system)를 사용하여 측정하였다. 단당류 분석 칼럼으로는 Carbo Pac PA10 column (4×250 mm)을 사용하였으며, 검출기는 ED50 pulsed amperometric detector (PAD)를 사용하였다. 이동상 용매는 3 mM NaOH 수용액을 사용하였으며 유속 0.8 ml/min에서 45분 동안 분석하였다.

2.4. 리그닌 분자량 분석

2.4.1 Milled wood lignin 제조

초임계수 처리 후 생성되는 리그닌의 형상을 비교하기 위해 먼저 사시나무의 milled wood lignin을 추출하였다. 간단히 기술하면, 사시나무의 목분을 에탄올과 toluene이 1:2로 혼합된 용매에서 환류용매 추출기를 이용하여 8시간 동안 추출을 수행하였다. 추출물이 제거된 목분을 대상으로 96시간 동안 Ball Milling을 수행한 후 96% dioxane-water 용매를 이용하여 24 시간동안 추출을 수행하였다. 추출시 간동안 용매내의 시료들이 산소에 의해 산화되는 것을 방지하기 위해 질소를 purging을 수행하였다. 추출물을 함유하고 있는 95% dioxane-water 용매를 감압 농축기를 이용하여 완전히 농축시킨 다음 소량의 90% acetic acid 용액을 이용하여 재용해 시키고, 다시 다량의 증류수를 첨가하여 비용해 물질들을 침전시켰다. 원심분리를 통해 침전물과 용해된 물질들을 분리하였으며, 상층액은 동결건조하였다. 동결건조된 물질들은 1,2-dichloroethane-ethanol(2:1)에 재용해 시켰으며, 침전물과 상등액으로 분리한 다음 petroleum ether를 이용하여 재침전을 유도하였다. 침전물은 폐기하고 상등액을 건조하여 Milled Wood Lignin을 제조하였다.

2.4.2. 겔 투과 크로마토그래피

리그닌 잔사의 분자량을 확인하기 위해 무수 아세트 산과 피리딘을 사용하여 acetylation 반응을 유도하였다. 반응 산물은 분석을 위해 tetrahydrofuran을 용매로 사용하여 용해하였고, 용해된 시료는 GPC (GPCmax VE-2001, Viscotek, Germany)를 이용하여 분자량 측정을 수행하였다. 물질의 분자량 분포는 UV를 사용하였다. 분석은 외부온도 25°C로 유지되는 항온 항습실에서 컬럼온도는 35°C로 유지하였으며, 1 ml/min의 유속으로 분석하였다. 분자량 분석 수행동안 polystyrene을 표준물질로 사용하여 분자량 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 처리 조건에 따른 분해율 변화

초임계수 처리 조건은 최종 0.05%의 염산 또는 질산 존재 하에서 아임계 온도인 350°C와 초임계 조건인 380°C, 400°C, 그리고 425°C에서 수행하였다. 각 조건에 따른 시료의 분해율은 최종 반응 산물을 filtering 하여 그 잔사의 무게를 측정함으로써 분해 정도를 평가하였다.

Fig. 3에서 제시된 바와 같이, 염산과 질산 촉매의 사용에 따라서 분해율의 차이가 있음을 확인할 수 있었는데, 전체적으로는 초임계수의 반응 온도가 증가함에 따라 분해율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 전반적으로 질산의 분해 효과가 염산 촉매에 비해 우수한 것으로 판단되었다. 염산 촉매 처리 시료의 경우 아임계 온도

인 350°C에서는 약 50%의 목분이 분해가 이루어지지 않고 잔류하고 있는 것을 확인하였으나, 상대적으로 고온인 425°C에서는 약 83%의 목분이 분해된 것으로 평가되었다. 질산처리 시료는 아임계 온도인 350°C에서도 약 75% 정도의 목분이 분해되었으며, 초임계수 처리 온도가 상승함에 따라 점차 분해율이 증가하여 약 88%의 분해율을 400°C와 425°C에서 확인할 수 있었다.

목질계 바이오매스의 구성성분 분석에서 현사시나무의 경우 glucose와 xylose를 포함한 holocellulose가 약 64%를 차지하고 있으며, 그중 glucose가 약 47%, xylose가 약 15%에 이르는 것으로 보고되었다. 특히, lignin의 함량은 23% 수준으로 측정되었다. 그러므로, 분해율이 증가함에 따라, 리그닌의 분해가 상당부분 진행되는 것으로 판단된다.

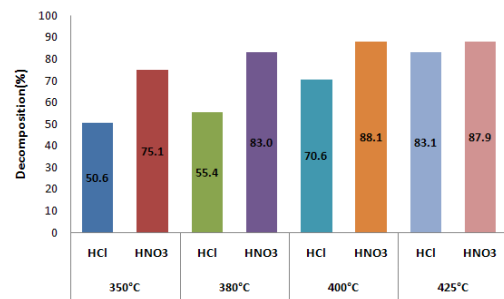


Fig. 3 Variation of decomposition rates on sub- and super-critical temperatures and acids

초임계수 처리에 의한 목분의 분해율 증가가 단당류 수율에 미치는 영향을 평가하기 위해 filtering을 수행한 반응 용액을 대상으로 단당류 분석을 수행하였다. 목분의 분해율은 온도가 증가함에 따라 분해율이 증가하는 반면, 단당류 수율에서는 아임계 수준에서 총 단당류 획득 수율을 증가하였으나, 처리 온도가 증가함에 따라 수율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, Fig. 4에서 제시된 바와 같이 xylose의 경우 질산 촉매 하에서 아임계 조건인 350°C에서 획득된 xylose의 수율이 약 12%에 도달함으로써 현사시나무의 평균 xylose 함유량인 약 15%의 대부분이 용출되었음을 확인할 수 있었다. 그러나, 동일한 질산 촉매 하에서 처리 온도가 증가함에 따라, xylose의 수율은 점차 감소함을 명확하게 보여줌으로써 xylose가 가혹한 반응 조건 하에서 부가 반응을 진행하는 것으로 판단된다. 질산 첨가에 따른 glucose의 수율 변화는 아임계 조건인 350°C에서와 초임계 조건인 380°C에서 비슷한 수율(약 17%)을 획득할 수 있었다. 그러나, 처리 온도가 증가함에 따라서 glucose 획득 수율 또한 감소함으로써 glucose의 반응 진행되어 부가 반응이 발생하는 것으로 판단된다. 부가 반응에 의한 단당류의 화학적 구조 변화에 관련하여 furan계 구조의 화합물로 변화되는 것으로 보고된 바 있으나, 본 연구 조건에서 단당류를 제외한 반응물의 정량적 분석은 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

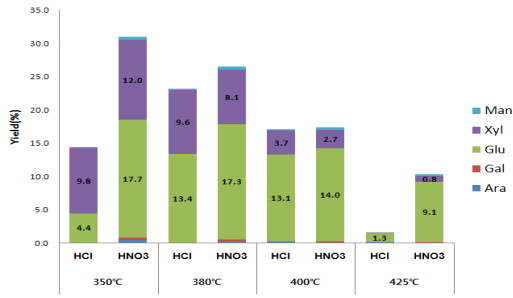


Fig. 4 Comparison of monomeric sugars on temperatures and acid catalysts treated.

3.2 리그닌 분자량 분석

필펩 시에 생성되는 리그닌의 이용방법을 찾는 연구는 지속적으로 진행되어 왔으나, 아직 뚜렷한 해결책을 제시하고 있는 못하고 있다. 초임계수 처리에 의해 생성되는 리그닌은 염의 농도가 매우 낮은 순수한 리그닌으로 향후 biorefinery 분야에서 이용 가치가 높은 자원으로 사용이 가능할 것으로 판단되어 이에 대한 기초 자료를 수집하고자 하였다.

초임계수 처리에 의해 물에 용해되지 않는 리그닌 잔사들을 acetylation하여 THF에 용해시킨 후에 분자량 분석을 수행하였으며, 분자량 분석에서 비교 대상으로 사시나무의 milled wood lignin을 사용하였다. Fig 5.에서는 리그닌 분자량 분포도를 제시하는 GPC chromatogram을 제시하였다. Milled wood lignin의 분자량 분포가 넓은 반면 초임계수 처리에 의해 생성되는 리그닌의 분자량은 현저하게 감소되었음을 확인할 수 있다. 특히, 산 촉매 하에서 반응한 리그닌 산물과 촉매를 사용하지 않은 반응에서 생성된 리그닌 분자량 분포도에서 명확한 차이를 확인할 수 있는데, 산 촉매를 사용하지 않은 경우에도 milled wood lignin에 비하여 분자량이 감소하는 것을 확인할 수 있었으나, 0.05% 산 촉매 사용한 경우에는 사용된 산의 종류에 관계없이 비슷한 수준의 분자량 분포를 확인할 수 없었다.

처리 온도에 따른 영향에서는 아임계와 초임계온도사이의 분자량 분포에서 영향을 확인하지 못하였다.(data not shown)

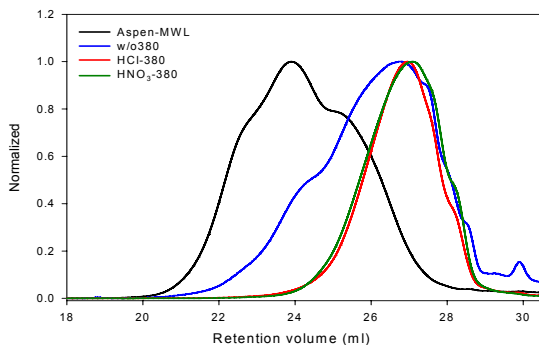


Fig. 5 Gel permeation chromatogram of aspen milled wood lignin and lignin from supercritical water treatment.

4. 결론

현사시나무 목분을 이용한 초임계 처리 결과 산 촉매 이용을 통해 동일한 처리 조건에서 산 촉매를 사용하지 않은 시료에 비하여 당 수율이 현저히 증대되는 것을 확인하였다. 초임계수 처리 조건인 380°C, 230atm에서 glucose의 경우 약 6.3%의 수율을 얻은 반면, 염산 촉매를 사용한 경우 약 13.4%, 질산 촉매 하에서는 약 17.3% 수율을 획득함으로써 수율 증대를 얻을 수 있었다. 리그닌의 분자량 분포 변화는 초임계수 처리에 의해 저분자화 되는 것을 GPC를 이용하여 확인하였고, 첨가된 산의 종류에는 영향을 많이 받지 않는 것으로 확인되었다.

References

- [1] Chang, V. S. and M. T. Holtzapple. 2000. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. Appl. Biochem. Biotechnol. 84-86: 5-37.
- [2] Parisi F. 1989. Advances in ligno cellulose hydrolysis and in the utilization of the carbohydrates. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 38: 53-87.
- [3] Goldstein I. S. 1980. The hydrolysis of wood. TAPPI. 63: 141-143.
- [4] Ehara, K. and S. Saka. 2005. Decomposition Behavior of Cellulose in Supercritical Water, Subcritical Water, and their Combined Treatments. J. Wood Sci. 51: 148-153.
- [5] Ehara, K., Saka, S. and Kawamoto, H. 2002. Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. J. Wood Sci. 48. 320-325.
- [6] Ishikawa Y. and S. Saka. 2001. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol. Cellulose 8: 189-195.
- [7] Choi, J. W., H. Y. Kang, D. H. Choi, H. J. Lim and K. S. Han. 2006. Comparison of degradability and degradation products obtained from *Populus alba x glandulosa* and *Pinus rigida* woods by flow- and batch type supercritical water oxidation. The 1st International conference on energy conversion and efficient utilization of wood biomass. 2006. May 14-16. Beijing, China. 65-68