

열화학처리 목질 바이오매스 잔사 리그닌의 물리·화학적 특성 조사

김용식, 이오규, 최석환, 이수민
(국립산림과학원 바이오에너지연구과)

1. 서론

세계적으로 기후변화 대응 대체 에너지원으로써 목질계 바이오매스(Lignocellulosic biomass)의 중요성이 부각됨에 따라 목질계 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 및 화학원료 생산이 본격화 될 것으로 예상된다. 목질계 바이오에탄올 및 화학원료 생산 공정 중 상당량의 탄수화물-리그닌 복합 부산물이 발생되지만 대부분 저급한 용도로 사용되고 있는 실정이다. 목질계 바이오매스의 고급 에너지화 연구는 주로 섬유소 등의 탄수화물에 집중되어 있는 반면, 전체 전건중량의 약 30%를 차지하는 리그닌의 경우 약 2%만이 화학원료 등과 같은 고급 용도로 사용되고 있는 실정이다.

최근에는 세계적으로 목질계 바이오매스의 화학처리 또는 당화 분해산물에 포함된 유용 페놀화합물과 푸란계 성분을 분리, 회수하여 고부가가치 화학 소재로 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서, 적극적인 기후변화 대응을 위한 화석자원 대체를 위해 저급 용도의 리그닌을 효율적 분리·정제하여 회수하고 이를 생물학 또는 화학적 처리를 포함하는 바이오리파이너리 공정을 통해 기능성 및 화학 소재화할 필요 있다. 이에 본 실험은, 목질 바이오매스의 열화학적 당화처리 및 펄핑 잔사물인 리그닌의 물리·화학적 특성을 분석하여 향후 이의 기능성 및 화학 소재화 가능성 탐색에 필요한 기초 자료로 활용하고자 수행하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료

이 연구에서는, 두 가지의 리그닌이 분석되었다. 그 중 하나는, '무림 P&P'에서 채취한 크라프트펄프 흑액 추출 리그닌으로, 흑액에 염산을 첨가하여 pH 2 정도로 조절한 후 침전된 리그닌을 Buchner funnel에 여과하고 증류수로 세척하여 회수되었다. 다른 하나는, 목질 바이오매스(백합나무)의 고온·고압(250~300 °C, 24 MPa)수 당화 처리 잔사 부산물을 Buchner funnel에 여과한 후 증류수로 세척하여 분리한 다음 다시 잔사물을 알칼리 용액(0.5M NaOH)으로 추출한 후 염산을 이용하여 ~pH 2 정도로 조절하여 침전시키고 Buchner funnel에 여과한 후 증류수로 세척하여 회수하였다. 위의 두 가지의 잔사 리그닌의 분자량 비교물질로 백합나무에서 유기용매(96% dioxane)로 추출한 리그닌(MWL)과 Organo-solv 리그닌(Aldrich Chemical)을 사용하였다.

2.2. 고온·고압수 당화 잔사물의 화학성분 분석

2.2.1. 고온·고압수 당화 잔사물의 탄수화물 및 리그닌 함량 분석

고온·고압수 당화 잔사물의 리그닌 함량 분석은 Klason lignin 방법으로 측정하였으며 잔사물의 탄수화물 함량 분석은 Klason lignin 분석시 3% 황산용액으로 가수 분해한 단당류를 HPLC (ICS-3000, Dionex, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석 용매인 3mM NaOH를 유속 1 mL/min,으로 하여 CarboPac PA1 Column을 이용하여 Electrochemical detector로 분석하였으며 내부 표준물질로는 Fucose를 사용하였다.

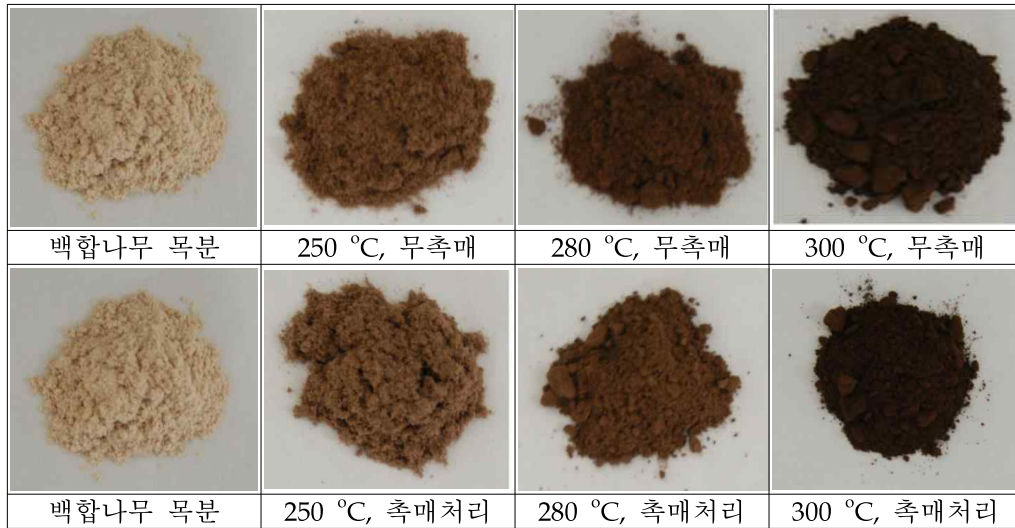
2.2.2. 리그닌의 분자량 분석

추출한 리그닌의 분자량 분석은 GPCmax (Viscotek, USA에 UV/VIS detector 및 VE3580 RI detector)에 Multi-angle laser detector를 연결하여 18각도에서(0~180°)에서 분자량을 측정하여 수평균(M_n) 및 질량평균(M_w) 분자량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고온·고압수 당화부산물 분리 결과

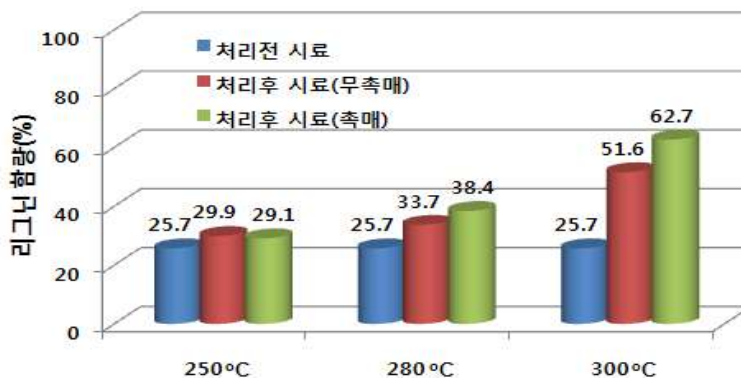
이전의 연구결과에서, 처리온도가 높아갈수록 그리고 촉매 첨가하지 않았을 때보다 첨가했을 때 목재성분 분해가 더 활발히 진행됨이 밝혀졌는데, 이와 동시에 반응이 활발할수록 잔사물의 색깔도 짙어지는 것으로 나타났다. 산화반응이 심화될수록 당화잔사물 내에 카르보닐(>C=O)기나 이중 결합(-C=C-) 생성량이 늘어나고 이들 관능기가 발색단(Chromophore)로 작용하여 갈색으로 변한 것으로 판단된다(그림 1).



<그림 1> 초임계수처리 파일럿플랜트를 이용한 고온·고압수 당화 잔사 색상.

3.2 고온·고압수 당화 잔사물 내의 리그닌 및 탄수화물 함량

Klason lignin 분석결과, 고온·고압수 반응온도가 올라 갈수록 리그닌의 함량이 높아지는 것으로 나타났다(그림 2), 이는 이미 알려진 바와 같이 탄수화물이 더 낮은 온도에서 분해된 결과로 판단된다. 특히, 산촉매를 첨가했을 경우의 잔사 내 리그닌 함량이 더 높은 것으로 나타나서, 촉매가 반응을 크게 좌우하는 것으로 판단된다.



<그림 2> 고온고압수 당화 잔사물의 리그닌 함량.

잔사물 내의 탄수화물 함량 분석결과, 무 촉매 처리 시 낮은 온도에서 헤미셀룰로오스 구성 당인 Xylose 등의 함량이 낮아 먼저 분해되고 반응온도가 올라 갈수록 셀룰로오스 구성 당인 Glucose가

분해되기 시작하는 것으로 분석되었다. 반면, 산촉매를 첨가했을 경우 비교적 낮은 온도(250°C)에서 헤미셀룰로오스뿐만 아니라 셀룰로오스도 이미 분해되는 것으로 분석되었다(표 1).

<표 1> 고온·고압수 당화잔사의 가수분해 후 단당 함량(%), 잔사중량 기준)

처리온도(°C)	촉매	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man
반응 전 시료	-	0.4	0.6	39.8	15.9	3.5
250	무처리	0.1	0.5	54.5	2.9	4.0
	0.05% HCl	0.0	0.3	35.9	2.6	2.1
280	무처리	0.0	0.1	54.0	0.7	0.7
	0.05% HCl	0.0	0.0	36.0	0.3	0.1
300	무처리	0.0	0.0	39.9	0.3	0.1
	0.05% HCl	0.0	0.0	23.5	0.0	0.0

3.3. 추출 리그닌, 크라프트흑액 추출 리그닌 및 Organo-solv 리그닌의 중합도

수평균 분자량 범위는 초임계 반응조건별로 784,000~1,063,000 Da으로 측정되었고 분자량 분포 범위는 크라프트 흑액 추출 리그닌 및 Organo-solv 리그닌보다 적어서 더 균질한 것으로 나타났다. 고온·고압수 당화잔사의 알칼리 추출 리그닌은 추출 리그닌, 크라프트흑액 추출 리그닌 및 Organo-solv 리그닌의 수평균 분자량보다 10배 이상 큰 것으로 나타났으며, 분자량 분포는 훨씬 고르게 나타났다. 특히 고온·고압수 처리시 산촉매 첨가가 리그닌의 중합반응을 초래하여 분자량이 훨씬 증가된 것으로 사료된다. 또한 고온·고압수 당화잔사의 알칼리 추출 리그닌의 분자량 분포가 균일하게 나타났는데 이는 추출 리그닌, 크라프트 흑액 추출 리그닌 및 Organo-solv 리그닌보다 우수한 물리적 특성을 지니고 있을 것으로 사료된다.

고온·고압수 당화잔사의 알칼리 추출 리그닌의 경우 추출 리그닌, 크라프트흑액 추출 리그닌 및 Organo-solv 리그닌에 비해 높은 분자량을 지니고 있음에도 불구하고, 유기용매(THF)에 좋은 용해성을 지니고 있어 추출 리그닌, 크라프트흑액 추출 리그닌 및 Organo-solv 리그닌들과 다른 화학적 구조를 지니고 있을 것으로 사료된다. 이에 대한 각 각의 리그닌의 작용기들 및 inter-units 구조에 대한 분석을 진행 중에 있다.

<표 2> 고온·고압수 당화 잔사 리그닌과 기타 리그닌의 중합도 비교

	280 °C		300 °C		Ac-MWL*	Ac-KL**	Ac-OSL***
	무처리	0.05% HCl	무처리	0.05% HCl			
Mn	784,000	934,000	986,000	1,266,000	113,000	305,000	199,000
Mw	846,000	974,000	1,063,000	1,312,000	125,000	567,000	1,448,000
Mw/Mn	1.08	1.04	1.08	1.07	1.10	1.86	7.26

*아세틸화 추출 리그닌, **아세틸화 크라프트 리그닌, ***아세틸화 Organo-solv 리그닌

4. 참고문헌

- 가. B. Hahn-Hagerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Liden and G. Zacchi. 2006. Bio-ethanol-the fuel of tomorrow from the residues of today. Trends in Biotechnology, 24(12) 549-556.
- 나. A. Demirdas, 2008. The Importance of Bioethanol and Biodiesel from Biomass. Energy sources, Part B, 3, 177-185.
- 다. E. Adler. 1977. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. Wood Sci. Technol., 11,169-218.