

노화 현상이 목질계 바이오매스로부터 생산된 바이오오일의 물리·화학적 특성과 열분해 리그닌의 구조에 미치는 영향

Aging effect of biooils produced from woody biomass on the physicochemical properties and chemical structure of pyrolytic lignin

김태승¹, 김광호¹, 이수민², 최준원¹

(¹서울대학교 산림과학부, ²국립산림과학원 바이오에너지연구과)

1. 연구 목적

급속열분해 기술은 바이오매스를 바이오연료로 전환하는 여타 기술에 비해 공정이 간단하며 높은 수율로 액체연료인 바이오오일을 얻을 수 있다는 점에서 크게 주목받고 있으며 활발히 연구되고 있는 기술이다. 그러나 바이오오일 내에는 산소를 포함한 작용기를 가진 화합물들이 다량 존재한다. 이러한 작용기들은 반응성이 높아 바이오오일을 저장하는 동안 서로 반응하여 더 큰 분자량의 화합물을 형성하게 되므로 저장기간이 길어질수록 점도증가, 층 분리, 엔진 노즐 막힘 등의 문제가 발생하게 된다(Czernik and Bridgwater, 2004, Diebold and Czernik, 1997). 새로운 연료를 시장에 도입할 때 가장 중요한 요소 중 하나가 균일한 품질의 연료 공급이다. 따라서 바이오오일의 저장 불안정성은 바이오오일을 대량으로 생산하여 대체에너지로 이용하는 데 방해요인으로 작용하고 있다.

열분해 리그닌은 바이오오일을 증류수에 분산시켜 얻어지는 소수성(hydrophobic) 물질로 주로 바이오오일 내에 존재하는 과편화된 리그닌에서 유래된 물질이다. 이러한 열분해 리그닌은 바이오오일의 불안정성에 주요한 역할을 할 것으로 보고된 바 있다 (Scholze *et al.*, 2001). 따라서 본 연구에서는 노화 기간에 따른 바이오오일의 물리·화학적 특성과 열분해 리그닌의 구조를 분석하여 노화 현상이 각각에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 연구 방법

2.1. 공시재료

본 실험에서는 20년생 백합나무(*Liriodendron tulipifera*)목부를 공시재료로 사용하였다. 효율적인 열전달을 위해 분쇄기를 통해 40mesh를 통과한 크기의 분말을 제조 한 후 사용하였다. 목분은 기건 상태로 사용하였으며 평균 함수율은 약 8%로 측정되었다.

2.2. 유동형 급속열분해기를 통한 바이오오일의 생성

연료공급장치, 반응기, 냉각기, 전기집진장치로 구성된 열분해장치를 통해 바이오오일을 생산하였다. 반응기 내부는 질소가스를 지속적으로 흘려주어 무산소 조건을 유지하였으며 급속열분해 공정은 500°C에서 체류시간 약 2초 미만으로 수행하였다. 본 공정에 의해 약 60%의 수율로 바이오오일이 회수되었다.

2.3. 바이오오일 저장 및 열분해 리그닌 회수

생산된 바이오오일은 10g씩 유리병에 담은 후 밀봉하여 항온항습실(온도 23°C, 상대습도 20%)에서 0, 2, 4, 6, 8, 10주간 보관하였다. 각 기간별로 노화된 바이오오일을 차가운 물에 분산시켜 2시간 동안 교반한 후 원심분리 하여 고형분을 회수하였다 (Scholze and Meier, 2001).

2.4. 바이오오일과 열분해 리그닌의 물리·화학적 특성 분석

노화에 따른 바이오오일의 특성 및 구성 물질변화를 규명하기 위해 pH(pH meter), 점도(Capillary type viscometer), 발열량(Parr 6400 calorimeter)을 측정하였으며 원소분석(Elemental analyzer)과 GC-MS 분석을 실시하였다. 각 물질은 NIST(National Institute of Standards and Technology) mass spectral data library를 통해 확인하였다. 자세한 GC-MS 분석 조건은 다음과 같다.

Column type : DB 5(60m×0.25mm×0.25µm), Injector : 250°C, split ratio 1:20, FID detector : 300°C, Oven : 50°C(5min. hold), 3°C/min. to 280°C(20min. hold)

또한 열분해 리그닌의 구조분석을 위해 FTIR(Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA), 600MHz NMR(AVANCE 600, Bruker, Germany), GPC(Viscotek RImax, Viscotek, UK), 원소분석을 실시하였으며 페놀성 수산기(Månsson, 1983)와 메톡실기(Baker, 1996)를 화학적으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 저장 기간에 따른 바이오오일의 물리적·화학적 특성을 분석한 결과이다. pH, 발열량, 원소 조성에는 큰 변화가 없었으나 점도는 0주 경과한 바이오오일에서 14.32 cSt, 10주 경과한 바이오오일에서 26.91 cSt로 시간이 경과함에 따라 점진적인 변화를 나타내었다.

Table 1. Changes in physical properties during storage of biooil.

| | storage time (weeks) | | | | | |
|---------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| pH | 2.90 | 2.24 | 2.56 | 3.01 | 2.42 | 2.24 |
| viscosity (cSt) | 14.32 | 17.09 | 19.62 | 22.31 | 25.32 | 26.91 |
| heating value (MJ/kg) | 16.81 | 16.50 | 16.52 | 17.02 | 17.07 | 17.25 |
| Elemental analysis (wt.%) | | | | | | |
| C | 43.1 | 42.1 | 40.5 | 39.5 | 40.6 | 41.4 |
| H | 7.0 | 6.3 | 6.8 | 6.3 | 6.6 | 6.3 |
| O | 49.8 | 51.5 | 52.5 | 54.0 | 52.6 | 52.2 |
| N | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

GPC 분석을 통해 얻어진 분자량과 분산도를 Table 2에 나타내었다. 바이오오일의 분자량이 679 Dalton에서 889 Dalton으로 증가하였으며 분산도 또한 1.53에서 1.72로 증가하였다. 이는 바이오오일 내의 화합물이 중합반응을 통해 높은 분자량의 화합물이 생성되기 때문으로 보이며 분자량이 높아졌기 때문에 바이오오일의 점도가 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 열분해 리그닌의 경우에는 바이오오일의 저분자량 화합물 대다수가 증류수에 용해되어 제거되었으므로 바이오오일에 비해 좀 더 높은 평균분자량을 나타내었으며 바이오오일과 마찬가지로 저장 기간이 증가함에 따라 분자량이 증가하였다.

Table 2. Changes in molecular weight of biooil and pyrolytic lignin during storage time.

| | Biooil | | | | | | Pyrolytic lignin | | | | | |
|------------|--------|---------|---------|---------|---------|----------|------------------|---------|---------|---------|---------|----------|
| | 0 week | 2 weeks | 4 weeks | 6 weeks | 8 weeks | 10 weeks | 0 week | 2 weeks | 4 weeks | 6 weeks | 8 weeks | 10 weeks |
| Mn(Dalton) | 443 | 463 | 492 | 480 | 496 | 517 | 613 | 663 | 708 | 752 | 751 | 733 |
| Mw(Dalton) | 679 | 739 | 776 | 807 | 842 | 889 | 872 | 1000 | 1063 | 1114 | 1168 | 1161 |
| D(Mw/Mn) | 1.53 | 1.60 | 1.58 | 1.68 | 1.70 | 1.72 | 1.42 | 1.51 | 1.50 | 1.48 | 1.56 | 1.58 |

Fig. 1 은 바이오오일을 GC-MS를 통해 분석하여 검출된 물질을 정량 분석하여 유래 물질과 작용기 별로 그 양을 나타낸 것이다. 저장 기간이 증가할수록 검출 가능한 물질의 양은 전체적으로 감소하였으며 리그닌 유래 물질 보다 셀룰로오스 유래 물질의 감소폭이 더 컸다. 특히 셀룰로오스로부터 유래된 물질 중에 케톤기를 작용기로 가지는 화합물이 가장 많이 감소하였다. GC-MS는 이량체나 삼량체 같이 중합되어 큰 분자량을 갖는 물질은 검출하지 못하므로 바이오오일 내에 존재하는 저분자량의 물질, 특히 셀룰로오스유래 케톤 화합물이 리그닌 중합체에 중합되어 열분해 리그닌으로 회수되기 때문에 결과적으로 바이오오일에서 검출되는 화합물의 양이 줄어들 뿐더러 열분해 리그닌의

분자량이 증가되는 것으로 판단된다.

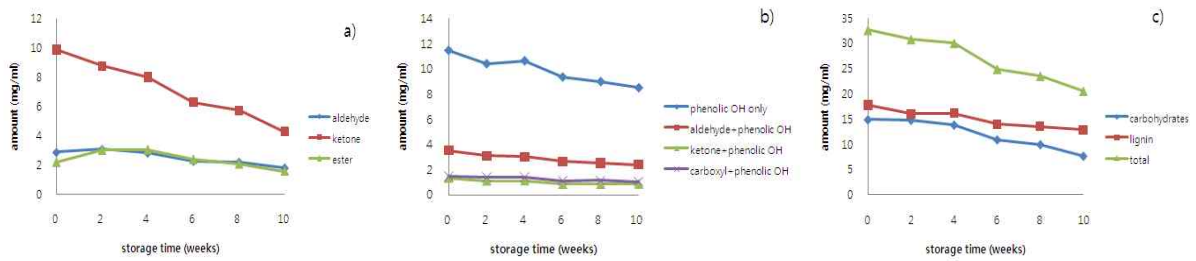


Fig. 1. Amount of monomeric compounds detected by GC-MS: a) carbohydrate derivatives, b) lignin derivatives, c) total derivatives

Fig. 2 에는 회수된 열분해 리그닌의 바이오오일 대비 수율을 나타낸 결과이다. 0주와 10주가 경과한 바이오 오일에서 각각 13.3%, 24.3%의 수율로 열분해 리그닌을 회수할 수 있었으며 저장기간이 증가함에 따라 수율이 증가하였다. 이는 저장기간 동안 화합물간 중합이 일어나 바이오오일 구성 물질들의 물에 대한 용해도가 감소하여 더 많은 양이 열분해 리그닌으로 회수되기 때문으로 생각될 수 있다. 열분해 리그닌의 메톡실기와 수산기를 화학적으로 정량하여 Fig. 3에 나타내었다. 메톡실기는 노화가 진행될수록 12.2 wt.%에서 8.4 wt.%로 감소하는 경향을 보인 반면 수산기는 큰 변화가 없었다.

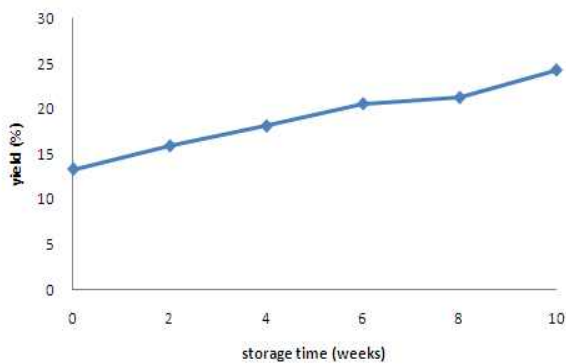


Fig. 2. Changes in the yield of pyrolytic lignin during storage time (based on water free oil).

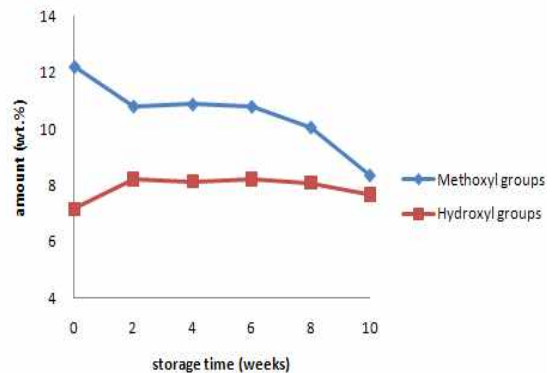


Fig. 3. Changes in amount of methoxyl groups and hydroxyl groups of pyrolytic lignins.

4. 참고문헌

1. S. Czernik and AV. Bridgwater (2004) Overview of application of biomass fast pyrolysis oil. *Energy fuels* 18:590-598.
2. JP. Diebold and S. Czernik (1997) Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy & Fuels* 11:1081-1091.
3. P. Månsson (1983) Quantitative determination of phenolic and total hydroxyl groups in lignins. *Holzforchung* 37:143-146.
4. SM. Baker (1996) Rapid methoxyl analysis of lignins using gas chromatography. *Holzforchung* 50:573-574.
5. B. Scholze, C. Hanser, D. Meier (2001) Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). part II. GPC, carbonyl groups, and ^{13}C -NMR. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 58-59:387-400.
6. B. Scholze, D. Meier (2001) Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 60:41-54.