

현사시나무 목분의 초임계수 처리 공정으로부터 유래한 미분해 고형성분의 화학적 특성*1

김 광 호*2 · 엄 인 용*2 · 이 수 민*3 · 이 오 규*3 · D. Meier*4 · 최 준 원*2†

Chemical Features of Solid Residues Obtained from Supercritical Water Treatment of *Populus alba* × *glandulosa**1

Kwang Ho Kim*2 · In Yong Eom*2 · Soo Min Lee*3 · Oh Kyu Lee*3 · D. Meier*4 ·
Joon-Weon Choi*2†

요 약

현사시나무 분말(60 mesh 통과)을 압력 220 ± 10 atm, 온도 $325 \sim 425^\circ\text{C}$ 범위 내에서 60초 간 초임계수로 처리한 후에 미분해 고형잔사를 얻을 수 있었다. 고형잔사 내 섬유상 물질을 구성하는 주요 당은 글루코오스와 자일로스였으며, 가장 높은 온도인 425°C 에서 초임계수 처리를 하였을 때 글루코오스/자일로스 구성 비율이 가장 높게 측정되었다. 초임계수 반응온도가 높아질수록 고형 잔사를 구성하는 섬유상 물질의 비율은 감소하였으나, 리그닌의 비율은 상대적으로 증가하였다. 고형잔사에 존재하는 리그닌의 H (*p*-hydroxyphenyl) : G (guaiacyl) : S (syringyl) 비율은 분석형 열분해법으로 측정하였으며, 반응온도에 따른 변화 없이 비교적 일정하게 나타났다. 고형잔사를 구성하는 리그닌의 H : G : S 조성을 현사시나무에서 단리한 milled wood lignin (MWL) 과 비교해보면 G 형 단량체의 비율에는 큰 변화가 없었지만, H 형 단량체 비율은 비교적 낮게 측정되었고, 반면 S 형 단량체 비율은 증가하였다. 초임계수 당화과정에 염산촉매를 첨가하면 H 비율의 감소와 S 비율의 증가는 더욱 두드러지게 나타났다. 니트로벤젠 산화법(nitrobenzene oxidation)에 의하면 현사시나무 MWL에서 획득한 vanillin과 syringaldehyde의 수율은 약 265 mg/g MWL으로 측정되었지만, 초임계수 고형성분의 NBO 분석 결과에 의하면 반응온도를 높여 주거나 염산촉매를 첨가하면 NBO 분해산물은 두드러지게 감소하였

* 1 접수 2009년 1월 12일, 채택 2009년 3월 25일

* 2 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부. Dept. Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

* 3 국립산림과학원 화학미생물과. Div. Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

* 4 Institute of wood chemistry and chemical technology of wood, Federal research center for forestry and forest products (BFH), Hamburg 21031, Germany

† 주저자(corresponding author) : 최준원(e-mail: cjlw@snu.ac.kr)

다. 이러한 결과는 초임계수 반응 조건에서 리그닌의 주요 결합 양식인 β -O-4 결합이 비교적 쉽게 끊어지는 것으로 해석되며, 따라서 초임계수 반응 후 고형성분에 존재하는 리그닌은 β -O-4 결합 대신 탄소-탄소 결합에 의한 축합형 페놀고분자로 예측되었다.

ABSTRACT

After supercritical water treatment of poplar wood meals (passed through 60 mesh) for 60s between 325 and 425°C at the fixed pressure at 220 ± 10 atm, some solid residues were present in the degradation products. They mainly consisted of chemically modified lignin and fibrous materials. Glucose and xylose were identified as main sugar components of fibrous materials, and the highest ratio of glucose/xylose was achieved at the highest reaction temperature. As reaction temperature was elevated, the portion of fibrous materials decreased in the solid residues, while lignin was further accumulated. The H : G : S ratio of lignin in solid residues was estimated by analytical pyrolysis. Irrespective of reaction temperatures, the H:G:S ratios were not significantly changed in the lignin in solid residues. Compared to poplar milled wood lignin (MWL), it was remarkable that H type monomers were further lowered, while portion of S type monomers increased. The amount of G type monomers were relative stable. In presence of HCl catalyst, lowering H type as well as enhancing S type was further distinguishable. According to the result of nitrobenzene oxidation (NBO), ca. 265 mg of vanillin and syringaldehyde was yielded from poplar MWL as main products. However, remarkably reduced amount of NBO products were determined from solid residues by raising operating temperature as well as by the addition of HCl catalyst. These results strongly indicate that β -O-4 linkage could be easily cleaved during supercritical water treatment, so that the lignins in the solid residues seem to be condensed phenol polymers, which are mainly formed by carbon-carbon linkages rather than β -O-4 linkage.

Keywords: supercritical water treatment, lignin, analytical pyrolysis, nitrobenzene oxidation vanillin, syringaldehyde, H : G : S ratio, β -O-4 linkage

1. 서 론

전 세계적으로 지구 온난화에 따른 기후 변화에 많은 관심을 보이며 이를 해결하기 위해 여러 가지 노력을 수행하고 있다. 그 일환으로 지구 온난화의 주범인 화석연료의 소비를 단계적으로 억제하고 이를 환경 친화적인 바이오매스 자원으로 대체할 수 있는 방안 마련에 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 목질계 바이오매스는 양적 및 화학적 조성 측면에서 미래의 대체 에너지 자원으로 손색이 없다고 평가되고 있다. 또한 옥수수과 같은 식량 문제를 야기

하지 않는다는 점에서도 주목을 받고 있다. 그러나 목질계 바이오매스를 대체에너지 자원으로 활용하기 위해서는 고도의 결정구조로 이루어진 셀룰로오스를 효과적으로 당화하는 공정개발이 필요하며, 이와 함께 리그닌이라는 난분해성 물질을 제거하는 것이 필요하다(Mioser *et al.*, 2005; Wyman *et al.*, 2005). 최근 이러한 목질계 바이오매스의 구조적 문제를 해결하기 위해 진처리 공정과 당화공정을 동시에 이룰 수 있는 복합적인 기술로 초임계수를 이용하는 목질당화공정에 관해 많은 연구가 진행되고 있다 (Ehara *et al.*, 2002a; 2002b; 2005; Choi *et al.*,

2005; 2006).

초임계수는 목질계 바이오매스의 주요 구성성분인 셀룰로오스/헤미셀룰로오스를 글루코오스/자일로스와 같은 발효가 가능한 단당류로 변환시켜주는 새로운 목질 분해매체로 주목을 받고 있으며, 짧은 반응시간과 유기용매나 화학약품을 사용하지 않는 환경친화적이라는 특징 때문에 기존의 산가수분해법 및 생물학적인 효소당화법에서 지적된 단점을 보완할 수 있는 새로운 당화기술로 인정받고 있다.

초임계수 당화과정에서 목질바이오매스는 반응온도, 반응압력에 따라 차이는 있지만, 목질의 약 80% 정도는 초임계수에 의해 저분자 화합물로 변환되어 물에 용해되고 약 20% 정도는 분해가 덜 이루어진 고품질의 잔사형태로 남게 된다(Choi *et al.*, 2006). 목질계 바이오매스의 구조적 특성으로 미루어 미분해 고품질잔사는 대부분 짧은 반응시간으로 인해 분해가 완전히 이루어지지 않은 리그닌고분자로서, 이들은 당화 이후 공정인 바이오에탄올 발효공정을 저해하는 인자로 작용할 것으로 예측된다. 이들의 구조는 초임계수에 의해 자연계에 존재하는 리그닌과는 달리 그 화학적 구조가 크게 변형되었을 것으로 판단되며, 아직 이들의 구조적인 변화에 관한 연구는 전혀 이루어지지 않은 상태이다.

본 실험에서는 현사시나무 목분을 온도별로 초임계수로 처리한 후에 이 과정에서 분해되지 않는 고품질잔사를 분리하여 이들의 화학적 조성과 리그닌의 화학 구조적 특성 분석을 통해 이들에 대한 고부가가치 활용방안에 관한 초석을 마련할 수 있는 자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 실험에서 사용한 공시재료는 현사시나무(*Populus alba*×*glandulosa*)를 사용하였다. 벌채 후에 상온에서 기건 상태로 건조한 톱밥은 초임계수 분해 실험에 적합하도록 ball mill (zirconium planetary mono mill)을 이용하여 분쇄한 후에 60 mesh 표준체

로 걸러서 통과한 분말을 사용하였다. 초임계수 반응 직전에 사용한 현사시 목분의 함수율은 약 10% 이었다.

2.2. 초임계수 당화공정

목질바이오매스의 초임계수 당화실험은 연속식 초임계수 장치(Continuous supercritical water system)를 이용하여 실시하였다. 반응압력은 220 ± 10 atm로 고정시킨 상태에서 반응온도를 325°C 에서 425°C 까지 25°C 간격으로 높여주면서 실시하였다(Choi *et al.*, 2006). 초임계수 당화실험은 약 60초 동안 실시하였다. 본 실험에서는 아무런 촉매를 첨가하지 않은 순수하게 물만을 분해매체로 사용한 상태와 당화반응 향상을 위해 염산을 소량(V/V: 0.05%) 첨가한 상태에서 각각 진행하였다.

2.3. 고품질잔사 분리 및 화학조성 분석

현사시나무의 초임계수 당화공정에서 생산된 분해산물은 대부분 액상으로 존재하지만, 초임계수에 의해 분해되지 못한 소량의 미세한 고품질잔사들은 여과지를 이용하여 분리하였으며, 이렇게 분리한 고품질잔사는 동결건조에 의해 수분을 제거한 후에 중량을 측정하였다.

고품질잔사 내 리그닌 함량은 72% 황산가수분해법(TAPPI method (T222 om-88))에 의거하여 정량하였다. 고품질잔사를 구성하는 주요 단당류 성분은 리그닌 정량과정에서 제조한 황산가수분해액을 50배 희석한 후에 CarboPac PA10 column (4×250 mm)이 장착된 고성능이온교환크로마토그래피(HPAEC, Dionex)를 이용하여 정량하였다. 검출기는 ED50 pulsed amperometric detector (PAD)를 사용하였다. 용출용매는 NaOH (3 mM)수용액을 사용하였으며, 유속 0.8 ml/min로 45분 동안 흘려주면서 분석하였다.

2.4. 원소분석 및 메톡실기 정량

초임계수 처리에 의하여 얻어진 고품질잔사의 원소

조성비는 원소분석기 Heraeus (Model CHN-O-RAPID)를 이용하여 탄소, 수소, 질소를 측정하였으며, 산소함량은 100%에서 탄소, 수소, 질소 함량을 뺀 값으로 계산하였다. 메톡실기 함량은 Vieboeck과 Schwappach법(1930)에 의거하여 측정하였다.

2.5. Pyrolysis-GC/MS 분석

초임계수 처리에 의하여 얻어진 고형잔사의 열분해 산물은 Pyrolysis-GC/MS를 이용하여 실시하였다 (Faix *et al.*, 1990a; 1990b; Meier and Faix, 1992). 소량의 초임계수 고형잔사(100 µg)를 수정으로 제조된 시료받침대에 놓고 열분해기(Pyroprobe 100)에 삽입한 후에 200°C에서 약 10초 동안 열분해 한 후에 직접 DB-1701 capillary column (60 m × 0.25 mm, 0.25 µm)이 장착된 Gas-chromatography (HP 6890 series)로 이송되어 각 성분별로 분리하였고 (Choi *et al.*, 2006), quadropol MSD와 FID 검출기로 각 성분에 대한 정성, 정량적 분석을 실시하였다. 이 과정에서 생성된 열분해 산물은 셀룰로오스계 분해산물과 리그닌계 분해산물로 분류하였으며, 리그닌의 S/G 비율을 리그닌 분해산물을 이용하여 계산하였다.

2.6. Nitrobenzene 산화

초임계수 처리에 의하여 얻어진 고형잔사를 구성하는 리그닌의 Nitrobenzene 산화분석(NBO 분석)은 Iiyama (1990)법에 의거하여 실시하였다. NBO 실험과정에서 생산된 폐놀성 분해 산물은 피리딘(50 µl)과 N,O bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA, 50 µl)로 유도체화 한 후에 DB-5 capillary column (60 m × 0.25 mm, 0.25 µm)을 장착한 Gas chromatography (HP 7890 series)를 이용하여 분석하였다. 자세한 분석 조건은 다음과 같다 - Injection 온도: 220°C; 오븐 온도: 120°C에서 250°C 까지 분당 2°C씩 상승, 최고온도에서 5분간 유지; 검출기: FID (온도: 250°C). NBO 분해에 의해 생성되는 주요 분해산물인 *p*-hydroxyl-benzaldehyde, *p*-hydroxybenzoic acid, vanillin, vanillic acid, sy-

Table 1. Monomeric sugar composition of solid residues obtained from supercritical water treatment of poplar wood

| Samples | Temperature | Monomeric sugars (mg/g solid residue) | | |
|----------------------------------|-------------|---------------------------------------|--------|-------|
| | | Glucose | Xylose | Total |
| Solid residues w/o HCl catalyst | 325°C | 316.1 | 71.8 | 387.9 |
| | 350°C | 369.8 | 33.6 | 410.0 |
| | 380°C | 397.9 | 22.7 | 420.6 |
| | 400°C | 302.2 | 7.75 | 309.9 |
| | 425°C | 137.5 | 4.54 | 142.0 |
| Solid residues with HCl catalyst | 325°C | 271.2 | 20.1 | 291.3 |
| | 350°C | 292.7 | 6.98 | 299.6 |
| | 380°C | 242.1 | 4.82 | 246.9 |
| | 400°C | 199.7 | 3.51 | 203.2 |
| | 425°C | 43.3 | 1.32 | 44.6 |

ringaldehyde, syringic acid의 정량분석을 위하여 Sigma사에서 6종의 표준물질을 구입한 후에 내부표준물질(3-ethoxybenzaldehyde)에 대한 각 성분들의 RF (response factor)값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고형잔사의 화학조성

현사시 나무의 초임계수 당화과정에서 목질의 주요 성분들은 대부분 수용성의 저분자 물질로 분해되었지만, 일부는 미분해된 고상으로 액상 분해산물에 존재하고 있었다. 이러한 바이오매스의 분해율은 반응온도와 반응시간과 밀접한 관계가 있는 것으로 분석되었다(Choi *et al.*, 2006). 또한 미분해 고형잔사는 대부분 리그닌과 결정성 셀룰로오스로 분석되었다. Table 1에는 고형잔사를 황산으로 가수분해 한 후에 HPAEC로 분석한 단당류 조성을 나타내었다.

주요 단당류 성분은 글루코오스와 자일로스로 나타났다는데, 이들의 총 함량은 당화과정 온도가 높아짐에 따라 감소하였다. 염산은 소량 첨가했을 경우에는 전반적으로 초임계 당화과정에서 목질의 분해율이 증가함에 따라 고형잔사에 남아있는 단당류 함

량도 감소하는 경향을 나타냈다. 염산 촉매를 첨가한 325°C 초임계수 반응에서 획득한 고행잔사는 약 30% 정도의 단당류(글루코오스 + 자일로스)성분이 검출되었고 당화 온도를 425°C로 상승하였을 때 단당류 성분은 고행잔사의 5% 미만까지 감소하였다.

Table 2에서 보듯이 초임계수 당화공정 온도가 상승하면서 고행잔사의 리그닌 구성 비율은 증가하였다. 염산 촉매 첨가 없이 325°C에서 실시한 실험에서 획득한 고행잔사는 다당류와 리그닌의 함량비율이 비슷하였지만 온도가 상승하면서 고행잔사에서 다당류의 함량이 감소하고 리그닌의 구성 비율이 점차 높아져 425°C에서 획득한 고행잔사는 75% 정도가 리그닌으로 구성되어 있었다. 이러한 경향은 초임계수 반응과정에 염산 촉매를 첨가했을 때 더욱 두드러지게 나타났다. 염산촉매를 첨가한 325°C 반응에서 획득한 고행잔사에는 리그닌과 다당류의 구성비율이 약 1.5배 정도였지만, 반응온도가 상승하면서 다당류는 대부분 분해되어 고행잔사는 80% 이상이 리그닌으로만 구성되어 있었다.

이러한 고행잔사의 구성비율은 메톡실기 정량에 의해 간접적으로 확인할 수 있었다. 현사시나무에서 단리한 표준 리그닌(MWL)의 메톡실기 함량은 약 18.2% (w/w sample)로 측정되었다. 염산 촉매를 첨가하지 않은 고행잔사의 메톡실기 함량은 초임계수 당화온도에 따라 약 5.2%에서 9% 범위에 있었으나, 염산촉매를 첨가한 경우에는 고행잔사의 메톡실기 함량은 초임계수 당화온도에 따라 5.9%에서 13.8%로 측정되었고, 반응온도가 상승하면서 고행잔사의 리그닌 구성비율이 높아지고 이에 따라 메톡실기 함량도 높게 나타났다.

현사시 MWL의 메톡실기 측정값 18.2%를 리그닌 함량 100%로 간주하고 초임계수 고행잔사의 리그닌 함량과 메톡실기 측정값을 비교해 보면, 촉매를 첨가하지 않고 425°C 온도에서 획득한 고행잔사(리그닌 함량 75%)는 MWL의 메톡실기 함량의 절반인 9% 수준에 머물렀고 염산 촉매를 첨가한 고행잔사(리그닌 함량 84%)의 메톡실기 함량은 15%에 불과했다. 이러한 낮은 측정값은 두 가지로 해석이 가능한데, 첫째가 메톡실기 측정과정에서 고행잔사를 구

Table 2. Determination of lignin content and methoxyl groups in solid residues

| Samples | Temperature | Lignin analysis (% based on g solid residue) | |
|----------------------------------|-------------|---|----------|
| | | Total lignin (acid insoluble + soluble) | Methoxyl |
| Milled wood lignin | - | - | 18.22 |
| Solid residues w/o HCl catalyst | 325°C | 39.5 | 5.18 |
| | 350°C | 34.2 | 4.86 |
| | 380°C | 31.8 | 4.34 |
| | 400°C | 42.3 | 6.37 |
| Solid residues with HCl catalyst | 425°C | 74.7 | 9.17 |
| | 325°C | 44.3 | 5.95 |
| | 350°C | 47.0 | 6.30 |
| | 380°C | 56.4 | 8.62 |
| | 400°C | 61.5 | 11.82 |
| | 425°C | 83.6 | 13.79 |

성하는 성분들에 의해 방해를 받았을 경우와, 두 번째는 고온 고압의 초임계수 반응과정에서 리그닌의 메톡실기가 이탈되는 demethoxylation 반응에 의한 것으로 예측할 수 있다.

3.2. 원소분석 및 발열량

Table 3에는 초임계수 고행잔사의 원소조성(탄소, 수소, 질소, 산소)과 고위발열량 측정값을 나타내었다. 이 중에서 탄소, 수소, 질소함량은 직접 측정하였고, 산소함량은 100을 기준으로 탄소, 수소, 질소 함량을 뺀 값으로 계산하였다.

현사시나무에서 단리한 MWL의 탄소함량은 약 59%이었고 고위발열량은 약 22.3 (MJ/Kg)으로 측정되었다. 미분해 고행잔사의 원소조성은 이를 구성하는 리그닌과 단당류의 비율을 반영하고 있다. 초임계수 반응온도 상승에 따라 미분해 고행잔사는 C/O 비율이 낮은 단당류의 함량이 줄고 C/O비율이 높은 리그닌이 축적됨에 따라 전반적으로 탄소 함량

Table 3. Elementary analysis and higher heating values (HHV) of solid residues

| Samples | Temperature | Elemental analysis (%) | | | | Higher heating value |
|-------------------------------------|-------------|------------------------|------|------|-------|----------------------|
| | | C | H | N | O | |
| Solid residues w/o HCl catalyst | 325°C | 43.47 | 5.86 | 0.10 | 50.58 | 14.0 |
| | 350°C | 44.07 | 5.94 | 0.19 | 49.80 | 14.5 |
| | 380°C | 42.84 | 5.76 | 0.10 | 51.29 | 13.6 |
| | 400°C | 45.34 | 5.66 | 0.07 | 48.92 | 14.7 |
| | 425°C | 42.72 | 4.00 | 0.10 | 53.17 | 10.6 |
| Solid residues with HCl catalyst | 325°C | 46.17 | 6.05 | 0.06 | 47.72 | 15.7 |
| | 350°C | 46.75 | 5.95 | 0.07 | 47.23 | 15.9 |
| | 380°C | 51.39 | 5.84 | 0.05 | 42.72 | 18.1 |
| | 400°C | 54.60 | 5.53 | 0.06 | 39.81 | 19.3 |
| | 425°C | 60.53 | 4.99 | 0.07 | 34.41 | 21.5 |

Table 4. Comparison of thermal degradation products of solid residues by analytical pyrolysis

| | Degradation products | Poplar MWL | Residues without catalysts | | | | | Residues with HCl catalysts | | | | |
|---------------------------|-----------------------|------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 325°C | 350°C | 380°C | 400°C | 425°C | 325°C | 350°C | 380°C | 400°C | 425°C |
| Lignin degraded compounds | phenol type | 18.8 | 2.43 | 2.5 | 2.2 | 3.9 | 6.8 | 3.4 | 3.7 | 6.5 | 9.4 | 10.8 |
| | guaiacol type | 28.6 | 6.71 | 6.8 | 6.5 | 10.9 | 21.5 | 8.3 | 8.5 | 13.3 | 17.7 | 21.7 |
| | syringol type | 47.3 | 18.3 | 17.7 | 14.6 | 26.6 | 50.2 | 19.7 | 18.5 | 28.4 | 36.8 | 44.3 |
| Sugar degraded compounds | furans | 0.7 | 14.2 | 16.4 | 20.1 | 17.5 | 7.8 | 14.5 | 15.2 | 11.9 | 10.4 | 9.4 |
| | pyrans | 0.4 | 11.8 | 12.3 | 15.7 | 13.3 | 3.9 | 13.3 | 11.6 | 8.7 | 5.6 | 2.1 |
| | nonaromatic aldehydes | 1.7 | 28.8 | 28.2 | 26.4 | 16.5 | 4.9 | 27.3 | 28.6 | 19.9 | 11.6 | 2.3 |
| | nonaromatic ketones | 0.2 | 8.3 | 9.5 | 8.8 | 7.3 | 2.5 | 7.9 | 9.3 | 7.0 | 5.1 | 4.1 |
| | nonaromatic alcohol | 0.1 | 2.8 | 2.7 | 2.8 | 2.1 | 0.7 | 2.8 | 2.9 | 2.6 | 1.9 | 0.4 |
| | acids | 2.2 | 6.7 | 4.0 | 3.1 | 2.0 | 1.8 | 2.9 | 1.8 | 1.6 | 1.6 | 4.9 |
| | total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

이 증가하였다. 산 촉매를 첨가하지 않은 고형잔사는 단당류 함량이 비교적 높아 탄소 함량 변화와 발열량 변화에 뚜렷한 변화추세를 발견하지 못했지만, 산 촉매를 첨가한 경우에는 고형잔사 내 리그닌 함량에 비례하여 탄소 함량과 발열량이 증가하였다.

3.3. 고형성분의 열분해 산물 조성

초임계수 고형잔사와 현사시 MWL의 열분해에 의

해 생성된 분해산물은 총 90여 종에 이르며, 이들은 크게 섬유소 성분에서 유래한 furans, pyrans, aldehydes, ketones, alcohols, 무수당류와 리그닌에서 유래하는 H-, G-, S-type 페놀 화합물로 분류된다 (Faix *et al.*, 1990a; 1990b). 섬유소에서 유래한 대표적 화합물은 2-furaldehyde, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde, hydroxy-acetaldehyde, hydroxypropanone, acetic acid와 levoglucosane 등이 있으며, 주요 페놀화합물은 C₆형인 phenol, cresol, guaiacol,

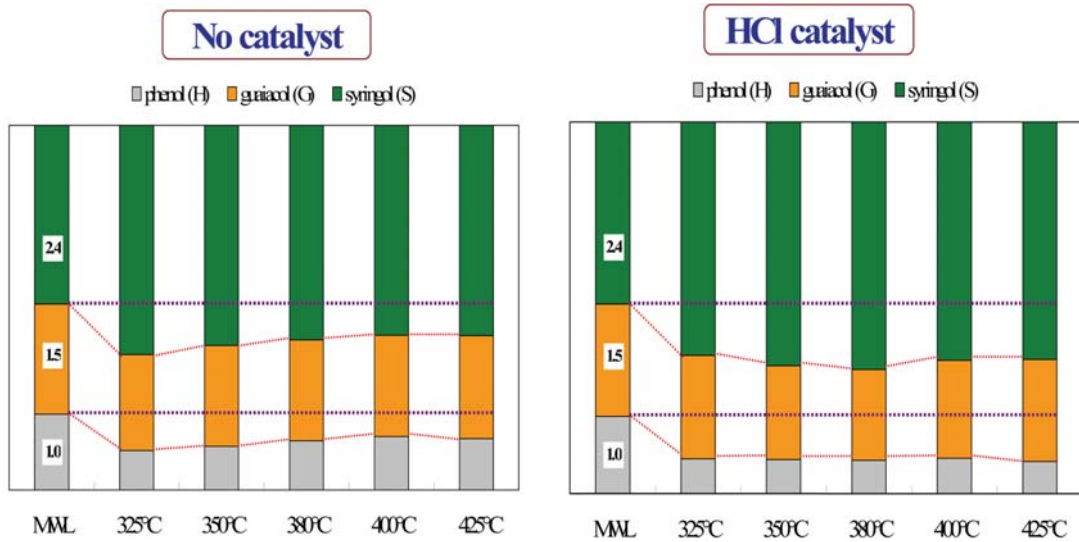


Fig. 1. H : G : S composition of solid residues.

syringol, C₆C₁형인 4-methyl syringol과 C₆C₂형인 4-vinyl guaiacol 등이 확인되었다.

Table 4에는 현사 시 리그닌과 초임계수 고행잔사의 열분해에 의해 생성된 분해산물의 상대적인 조성을 비교하였다. 초임계수 고행잔사는 반응온도별로 섬유소의 비율이 다르기 때문에 분해산물 중에서 탄수화물 유래 분해산물과 리그닌 유래 분해산물의 비율에서 차이가 크게 나타났다. 특징적인 것은 현사 시 MWL 분해산물에서는 G와 S 유형의 C₆C₃형 분해산물인 coniferyl/sinapyl alcohol 또는 aldehyde가 총 분해산물의 약 8% 정도 검출되었지만, 초임계수 고행잔사 분해산물에서는 전혀 발견되지 않았다.

일반적으로 리그닌의 H (*p*-coumaryl), G (coniferyl), S (syringyl) 비율은 열분해 과정에서 생성되는 페놀 화합물의 구조를 위의 세 가지 유형으로 분류한 후에 이들의 합으로 추정할 수 있다. Fig. 1에는 현사 시 리그닌과 초임계수 고행잔사의 열분해 과정에서 생성된 리그닌 유래 H-, G-, S-형 페놀 화합물의 합을 상대적 비율로 계산하였다. 현사 시 리그닌의 경우에는 H : G : S 비율이 1 : 1.5 : 2.4로 측정되었다. 고행잔사 리그닌의 H : G : S 조성은 초임계수 반응온도에 관계없이 거의 안정적이었다. 현사 시 MWL의

H : G : S 조성과 비교하여 고행잔사 리그닌의 H : G : S 조성에서 나타난 특징은 메톡실기가 존재하지 않는 H 조성의 감소와 S 조성의 증가를 들 수 있으며, G 조성에는 커다란 변화가 없었다. 초임계수 반응에 염산 촉매를 첨가하면 H 조성의 감소와 S 조성의 증가는 더욱 두드러지게 나타났다.

3.4. Nitrobenzene 산화에 의한 리그닌 분해산물

Nitrobenzene 산화법(NBO)은 리그닌/페놀고분자를 구성하는 단량체들 사이의 비축합(uncondensed) 방식결합이 nitrobenzene/NaOH에 의해 분열되어 H, G와 S형 리그닌이 각각 *p*-hydroxybenzaldehyde/benzoic acid, vanillin/vanillic acid (V)와 syringaldehyde/syringic acid (S)와 같은 페놀 알데히드/페놀산으로 변환되는 반응이다(Fig. 2, Iiyama *et al.*, 1990). 따라서 리그닌 고분자를 이루는 비축합 β-O-4 결합은 NBO 법에 의해 분열되므로 페놀알데히드/페놀산을 정량적으로 분석함으로써 리그닌 고분자를 이루는 β-O-4 결합의 빈도를 간접적으로 추정할 수 있다.

Fig. 3은 촉매를 첨가하지 않은 초임계수 반응과

현사시나무 목분의 초임계수 처리 공정으로부터 유래한 미분해 고형성분의 화학적 특성

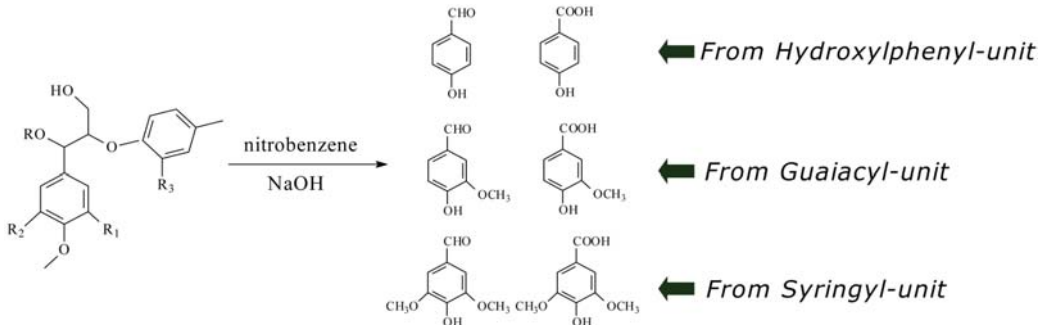


Fig. 2. Nitrobenzene oxidation of lignin and main products.

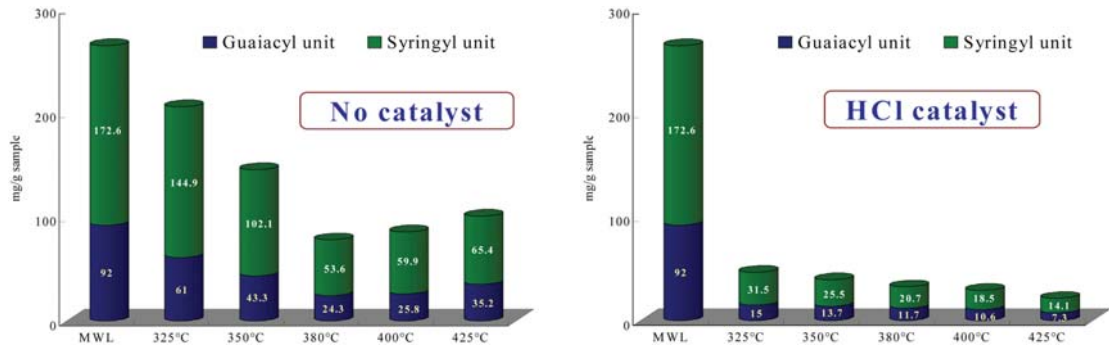


Fig. 3. Quantitative analysis of vanillin (derived from Guaiaacyl unit) and syringaldehyde (derived from Syringyl units) obtained from nitrobenzene oxidation reaction of solid residues.

염산 촉매를 첨가한 반응에서 온도별로 획득한 고형 잔사와 MWL을 NBO 범으로 분석하여 얻은 페놀알데히드와 페놀산들의 정량적 분석 결과이다.

Analytical pyrolysis 분석 결과에 의하면 현사시나무 초임계수 고형잔사에는 양적인 차이는 있지만 일정량의 H 유형에 기인한 phenol이 검출되었지만, NBO 반응에서는 H 유형의 분해산물인 benzaldehyde/benzoic acid가 전혀 검출되지 않았다. 이러한 분석 결과상의 차이는 H 형 모노머(*p*-coumaryl alcohol)의 경우 3/5번 위치에서 다른 모노머들과 축합 방식으로 결합되어 있어서 NBO 방식으로 측정이 불가능한 것으로 해석할 수 있다.

현사시나무 MWL은 NBO 반응에 의해 단위 g 당 V unit와 S unit 화합물의 수율이 각각 92 mg과 173 mg 이르렀다. 촉매를 첨가하지 않은 초임계수 공정에서 획득한 고형잔사는 반응온도 325°C에서 V unit와 S unit 수율은 단위 g 당 각각 61 mg 과 145 mg으로 MWL의 2/3 수준에 머물렀고 초임계수 당화온도가 상승함에 따라 V unit, S unit 수율은 계속 감소하는 경향을 보였다. 이러한 수율의 감소는 초임계수 반응과정 동안 리그닌의 β-O-4 결합이 고온, 고압의 조건에서 지속적으로 분열되어 나타나는 결과로 해석이 된다.

반면, 염산 촉매를 첨가한 반응에서 획득한 고형 잔사는 동일한 온도 조건에서 획득한 무촉매 반응 고형잔사보다 V unit와 S unit 생성량이 월등히 낮아 325°C에서 V unit와 S unit 수율은 단위 g 당 각각 15 mg과 31 mg으로 MWL의 1/5 수준에도 미치지 못하였으며, 초임계수 반응온도를 계속 높여 425°C에 이르면 V unit와 S unit 생성량은 MWL에 비해 10% 이하로 감소하였다. 이러한 결과는 염산을 촉매로

첨가한 초임계수 반응에서는 리그닌의 β -O-4 결합이 90% 이상 분열되어 고휘간사 리그닌고분자의 결합은 대부분 C-C 결합에 의한 것으로 예측되었다.

4. 결 론

목질계 바이오매스는 초임계수에 의해 가수분해되어 목질바이오매스 중량의 약 80% 정도가 글루코오스를 비롯하여 물에 용해되는 저분자 화합물로 변환되었다. 이러한 가수분해 반응은 온도가 높을수록 그리고 염산 촉매를 첨가하였을 때 더 활발하게 진행되었다. 이 과정에서 분해되지 못하여 고상으로 존재하는 성분(초임계수 고휘간사)을 분리하여 화학조성과 구조적 특성을 분석하였다. 고휘간사는 대부분 섬유소 성분과 리그닌으로 구성되었다. 초임계수 당화공정이 높은 온도에서 진행될수록 고휘간사를 구성하는 섬유소 비율은 점차 줄어들었다. 반면, 리그닌은 셀룰로오스보다 분해가 잘 진행되지 않아 반응 온도 상승에 따라 고휘간사 내 리그닌의 상대적 구성 비율은 점차 높아지는 경향을 보였다. 초임계수 당화과정 동안 현사시 리그닌은 초임계수에 의한 화학적 분해반응에 의해 H : G : S 조성이 천연 MWL과 차이를 보였다. 특히 리그닌을 구성하는 대표적 결합양식인 β -O-4 결합은 대부분 붕괴되어 고휘간사에 잔류한 리그닌은 탄소-탄소 결합에 의한 축합형 올리고머 형태로 존재할 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 산림청 '산림과학기술개발사업(과제번호 : 500-20080097)'의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

참 고 문 헌

1. 최준원, 임현진, 한규성, 최돈하. 2006. 초임계수에 의한 현사시나무의 당화 특성. 목재공학. 34(6): 44~50.
2. 최준원, 임현진, 한규성, 강하영, 최돈하. 2005. 초임계수에 의한 현사시 목분의 분해특성 및 분해산물 분석. 임산에너지. 24(1): 39~46.
3. Ehara, K. and S. Saka. 2002b. A Comparative

Study on Chemical Conversion of Cellulose between the Batch-type and Flow-type Systems in Supercritical Water. Cellulose 9: 301~311.

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., S. Saka, and H. Kawamoto. 2002a. Characterization of the lignin derived products from wood as treated in supercritical water. J. Wood Sci. 48: 320~325.
6. Iiyama, K. and T. B. T. Lam. 1990. Lignin in wheat nodes. Part I: The reactivities of lignin units during alkaline nitrobenzene oxidation. Journal of Sci. Food Agric. 51: 481~491.
7. Faix, O., D. Meier, and I. Fortmann. 1990a. Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. Holz Roh- Werkstoff. 48: 281~285.
8. Faix, O., D. Meier, and I. Fortmann. 1990b. Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. Holz Roh- u. Werkstoff. 48: 351~354.
9. Meier, D. and O. Faix. 1992. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. In: S. Y. Lin and C. W. Dence (Eds.) Methods of Lignin Chemistry. Springer, Berlin. 177199.
10. Moiser, N., C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple, and M. Ladisch. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology. 96: 2005.
11. Vieböck, F. and A. Schwappach. 1930. Eine neue Methode zur naßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe. Chem. Ber. 63: 2818~2823.
12. Wyman, C. E., B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, and Y. Y. Lee. 2005. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. Bioresource Technology. 96: 1959~1966.