

백합나무 바이오오일에서 회수한 열분해리그닌 (Pyrolytic Lignin)의 화학적 특성*¹

김 광 호*² · 문 선 주*² · 김 태 승*² · 이 수 민*³ · 여 환 명*^{2,4} · 최 인 규*^{2,4} · 최 준 원*^{2,4†}

Characterization of Pyrolytic Lignin in Biooil Produced with Yellow Poplar (*Liriodendron tulipifera*)*¹

Kwang Ho Kim*² · Sun Joo Moon*² · Tai Seung Kim*² · Soo Min Lee*³ ·
Hwanmyeong Yeo*^{2,4} · In Gyu Choi*^{2,4} · Joon-Weon Choi*^{2,4†}

요 약

열분해 온도와 체류시간을 달리하며 급속 열분해 공정을 통해 얻어진 백합나무 바이오오일로부터 분말 형태의 열분해리그닌(pyrolytic lignin)을 회수하였다. 바이오오일을 구성하고 있는 열분해리그닌의 특성을 이해하고 급속 열분해 실험 조건 - 반응 온도, 체류시간 - 이 열분해 과정에서 리그닌에 미치는 영향을 살펴보기 위해 수율을 비롯한 다양한 화학적, 구조적 분석을 수행하였다. 열분해 온도가 증가하고, 체류시간이 줄어들수록 바이오오일로부터 회수되는 열분해리그닌의 수율은 증가하였다. 열분해리그닌의 분자량은 백합나무 MWL (milled wood lignin)에 비해 1/10 수준인 약 1,200 mol/g로 측정되었다. 열분해리그닌 내 포함된 작용기 함량과 ¹³C NMR 분석을 통해 바이오매스가 열분해되는 동안 탈메톡실화 반응과 리그닌의 propane side chain 분해 반응이 우세하게 일어난다는 사실을 확인하였다.

*¹ 접수 2010년 9월 9일, 채택 2010년 11월 16일

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

*³ 국립산림과학원 녹색자원이용부 바이오에너지연구과. Div. Forest Bioenergy, Dept. Forest Resources Utilization, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

*⁴ 서울대학교 농업생명과학연구원. Research Institute for Agriculture and Life Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 최준원(E-mail: cjw@snu.ac.kr)

ABSTRACT

Pyrolytic lignin was obtained from biooil produced with yellow poplar wood. Fast pyrolysis was performed under various temperature ranges and residence times using fluidized bed type reactor. Several analytical methods were adopted to characterize the structure of pyrolytic lignin as well as the effect of pyrolysis temperature and residence time on the modification of the lignin. The yield of pyrolytic lignin increased as increasing pyrolysis temperature and decreasing residence time of pyrolysis products. The molecular weight of pyrolytic lignin determined by gel permeation chromatography (GPC) was approximately 1,200 mol/g, which was approximately a tenth of milled wood lignin (MWL) purified from the same woody biomass. Based on analytical data, demethoxylation and side chain cleavage reaction were dominantly occurred during fast pyrolysis.

Keywords: fast pyrolysis, yellow poplar, biooil, pyrolytic lignin

1. 서 론

화석연료 고갈 및 지구 온난화 등의 문제를 해결하기 위해 바이오매스를 대체 에너지 자원으로 활용하려는 많은 연구를 진행하고 있다. 여러 종류의 바이오매스 중에서도 목질계 바이오매스는 그 양적이나 화학적 조성 측면에서 화석연료를 대신한 가장 유력한 후보로 평가받고 있다(Amidon *et al.*, 2008; Sochacki *et al.*, 2007). 하지만 목질계 바이오매스 본래의 구조적 난해성으로 인해 이를 에너지 자원으로 활용하기 위해서는 적절한 에너지 변환 공정이 필요하다(Mosier *et al.*, 2005). 최근 바이오매스를 산소가 없는 조건하에 매우 짧은 시간동안 고온으로 처리하여 액상의 연료를 회수할 수 있는 급속열분해 공정에 많은 이목이 집중되고 있다(Bidgwater *et al.*, 1999; Czernik *et al.*, 2004; Scott *et al.*, 1999). 바이오매스로부터 액상의 바이오오일을 생산할 수 있는 기술인 급속 열분해공정은 설비가 간단하며, 수율이 60% 이상이라는 점과 전처리 과정 필요 없이 모든 종류의 바이오매스를 그 원료로 사용할 수 있는 장점을 지니고 있다(Mohan *et al.*, 2006). 생산된 바이오오일은 디젤엔진, 보일러와 가스 터빈 등에서 열과 전기를 생산하기 위한 산업용 연료로 현재 유럽과 북미 지역을 중심으로 활발히 사용되고 있다(Bridgwater

et al., 1999).

하지만 목질계 바이오매스로부터 급속열분해 공정을 통해 생산된 바이오오일에는 25% 가량의 수분이 포함되어 있으며 40% 가량의 산소 함량으로 인해 바이오오일을 상업화하기 위해서는 이 문제를 해결할 상당한 연구가 수반되어야 한다(Oasmaa *et al.*, 2009). 또한 바이오오일은 약 200여 개의 유기 화합물로 구성되어 있기 때문에 이에 대한 화학적인 연구뿐만 아니라 구조적인 연구도 수행되어야 한다. 일반적으로 목질계 바이오매스의 급속열분해 공정(약 500°C, 체류시간 2초 이내)에서 얻어진 바이오오일은 25% 가량의 수분, 가스크로마토그래피에 의해 분석 가능한 35% 유기 화합물, HPLC로 분석 가능한 15% 비휘발성 유기화합물과 25%의 열분해리그닌으로 구성되어 있다(Bridgwater & Peacocke, 2000). 일반적으로 가스크로마토그래피를 이용하여 바이오오일을 구성하고 있는 화합물에 대해 정성, 정량 분석을 수행하고 있다. 하지만 가스크로마토그래피의 특성상 바이오오일의 모든 구성성분을 확인할 수 없을뿐더러 이의 활용이 제한되기 때문에 바이오오일 내 25% 가량 포함되어 있는 열분해리그닌에 대한 연구가 필요하다(Scholze and Meier, 2001). 또한 바이오오일의 열적 안정성과 노화 반응에 대한 관심이 모아지며 바이오오일을 구성하고 있는 열분해리그닌에

대한 관심이 증가하고 있으나 리그닌의 구조적 난해성으로 인해 바이오오일 내 포함되어 있는 열분해리그닌에 대한 접근이 쉽지 않다.

바이오오일은 약 25% 가량의 열분해리그닌으로 구성되어 있으며 카르보닐 그룹과 같이 산소를 포함하면서 반응성이 큰 작용기가 열분해리그닌에 상당 부분 포함되어 있다. 따라서 열분해리그닌으로 인해 바이오오일의 열적 안정성이 떨어지며 바이오오일의 노화 반응이 촉진되는 것이다. 그러므로 목질계 바이오매스로부터 생산되는 바이오오일을 효과적으로 활용하고, 이용가치를 높이기 위해서 열분해리그닌의 화학적, 구조적 특성을 살펴보아야 한다. 열분해리그닌에 대한 명확한 정의와 바이오매스가 바이오오일로 전환될 때 열분해리그닌의 거동에 대한 의견은 정립이 되어 있지 않는 바, 앞으로 활발한 논의가 진행되어야 할 것이다.

본 연구에서는 400~550°C 온도범위와 1.2~7.7 s 체류시간에서 생산된 백합나무 유래 바이오오일에서 열분해리그닌을 회수하여 수율을 비롯하여 다양한 화학적 구조분석을 수행하였다. 이를 통해 바이오오일을 구성하고 있는 열분해리그닌의 특성을 고찰하고 급속열분해 실험 조건이 열분해리그닌에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 실험에서는 백합나무(*Liriodendron tulipifera*)를 공시재료로 사용하였다. 벌채 후에 상온에서 기건 상태로 건조한 톱밥을 급속열분해 실험에 적합하도록 분쇄한 후에 40 mesh 표준체로 걸러서 통과한 분말을 사용하였다. 급속열분해 실험에 사용된 백합나무 목분의 함수율은 약 8%이었다.

2.2. 바이오오일 생산 및 열분해리그닌 회수

시간당 약 150 g의 바이오매스를 투입할 수 있는

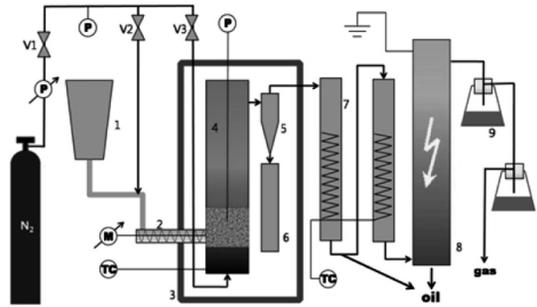


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized bed reactor (1 : feeder, 2 : screw feeder, 3 : isolation, 4 : reactor, 5 : cyclone, 6 : char collector, 7 : cooler, 8 : electrostatic precipitator, 9 : filter).

유동형 급속열분해 장치(Fig. 1)를 이용하여 백합나무 목분을 바이오오일로 변환·생산하였다.

열분해온도 및 열분해 산물들의 반응기 내 체류시간이 열분해리그닌의 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 반응 온도를 400~550°C 범위에서 50°C 간격으로, 질소 유량 조절을 통해 열분해산물의 반응기 내 체류시간을 1.2, 1.9, 3.8, 7.7초로 변형시키며 바이오오일을 생산하였다. 열분해산물의 체류시간은 반응기 내 모래의 부피를 제외한 내부 공간 체적을 단위시간 당 반응기 내부로 유입되는 질소의 총 부피로 나누어 구하였다. Scholze (2001)법에 의거하여 각 실험에서 얻어진 바이오오일로부터 열분해리그닌을 회수하였다. 바이오오일 약 60 ml를 환류하는 차가운 증류수 1 l에 한 방울씩 떨어뜨린 후 원심분리, 동결건조 과정을 거쳐 짙은 갈색의 열분해리그닌을 회수하였다.

2.3. 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)

리그닌의 온도에 따른 열분해 거동을 살펴보기 위해 TA Instruments의 Q-5000 IR을 통해 백합나무 MWL에 대한 열중량 분석(TGA)을 실시하였다. 열중량 분석을 위해 30 mg의 샘플을 분당 50°C로 승온하여 실험 온도에 도달한 후 30분간 온도를 유지하며

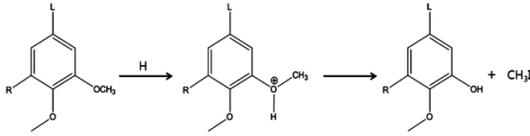


Fig. 2. Cleavage of methyl aryl ether group in lignin by hydriodic acid (R = H or OCH₃).

중량 변화를 관찰하였다. 열중량 분석 실험에서 이동상 가스로 사용된 질소의 유량은 25 ml/min로 유지하였다.

2.4. 원소분석 및 발열량 분석

바이오오일로부터 얻어진 열분해리그닌의 원소 조성비는 LECO corp.의 원소분석기 CHNS 932를 이용하여 탄소, 수소, 질소 함량을 측정하였으며, 산소함량은 100%에서 탄소, 수소, 질소 함량을 뺀 값으로 계산하였다. 열분해리그닌의 발열량은 ASTM D 240 법에 의거하여 bomb 형태의 발열량 분석기(Parr 6400)를 이용하여 측정하였다.

2.5. 메톡실기 함량 및 DFRC 분석

열분해리그닌 내 메톡실 그룹의 함량은 Baker (1996)법에 의거하여 측정하였다(Fig. 2). 메톡실 그룹은 57% hydriodic acid (Aldrich)에 의해 단리되어 methyl iodide를 형성한다. Ethyl iodide를 표준물질로 하여 가스크로마토그래피를 통해 검량선을 작성한 후 샘플 내 메톡실 그룹의 함량을 측정하였다.

리그닌을 구성하는 β-O-4 결합 빈도를 Lu (1997) 법에 의거하여 DFRC (derivatization followed by reductive cleavage) 분석을 통해 확인하였다. DFRC 분석법은 acetyl bromide에 의한 bromination 반응과 아연금속에 의한 reduction 반응 등 2단계 화학반응으로 리그닌의 대표적인 결합양식인 β-O-4 결합을 선택적으로 분열하여 C6C3형 단량체를 생성하는 리그닌 분석법이다.

2.6. 평균 분자량 및 다분산도 측정

백합나무 바이오오일로부터 얻어진 열분해리그닌의 분자량 분포는 겔크로마토그래피분석(Gel Permeation Chromatography, GPC)을 이용하여 측정하였다. 분자량 측정을 위해 열분해리그닌을 tetrahydrofuran (THF) 용액에 녹여서 분석하였다. 본 실험에서 사용한 분석장비는 Viscotek사의 GPCmax를 이용하였으며, 검출장치는 UV와 RI detector를 사용하였다. 열분해리그닌의 분자량을 측정하기 전에 분자량이 다른 10개의 polystyrene 표준물질(Mw: 580 - 3,250,000)을 이용하여 검량선을 작성하였다.

2.7. Fourier Transform-infrared Spectroscopy (FT-IR)

열분해리그닌 내에 포함된 작용기 분석을 위해 FT-IR 분광광도계(Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA)를 이용하였다. 약 2 mg의 열분해리그닌 샘플을 300 mg의 KBr과 잘 혼합한 후에 펠렛 형태로 만들어 분석하였다. KBr로 압축된 시료는 해상도 4 cm⁻¹로 32회 스캔하여 4,000~500 cm⁻¹ 스펙트럼 범위에서 측정하였다.

2.8. ¹³C Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

열분해리그닌의 구조적인 변화를 살펴보기 위해 ¹³C NMR 분석을 진행하였다. 열분해리그닌 150 mg을 DMSO-d₆ (99.9 atom% D, 0.03%v/v TMS, 0.75 ml)에 녹여 60°C에서 High Resolution NMR Spectrometer (Bruker AVANCE 600, Germany)를 이용하여 약 15시간(20,000 scanning) 동안 측정, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해리그닌의 수율 및 화학조성

열분해 과정에서 목질계 바이오매스의 주요 구성

Table 1. Yields of biooils and pyrolytic lignins isolated from biooils operated under various temperatures (A) and residence times (B)

A	Temperature	400°C	450°C	500°C	550°C
	Residence time	Fixation of residence time at 19 sec			
biooil ¹⁾	yield (%)	50.2	66.4	68.5	63.9
	water content (%)	29.7	24.9	25.4	26.9
Pyrolytic lignin	yield (% based on dry biooil)	20.0±0.53	24.5±1.05	26.6±2.49	32.8±1.38
	yield (% based on feedstock)	10.0±0.26	16.3±0.70	18.2±1.70	21.0±0.88

B	Temperature	Fixation of temperature at 500°C			
	Residence time	12 sec	19 sec	3.8 sec	7.7 sec
biooil ¹⁾	yield (%)	68.3	68.5	61.8	51.6
	water content (%)	21.6	25.4	26.5	42.6
Pyrolytic lignin	yield (% based on dry biooil)	26.4 ± 2.77	26.6 ± 2.49	27.2 ± 2.29	15.7 ± 3.59
	yield (% based on feedstock)	18.1 ± 1.89	17.2 ± 1.61	18.0 ± 1.42	8.1 ± 1.85

¹⁾ Data taken from reference (Kim *et al.*, submitted).

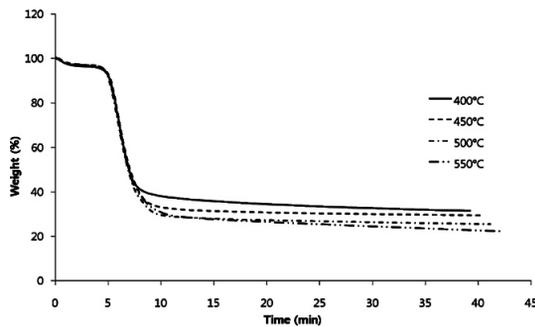


Fig. 3. Thermogravimetric analysis of MWL (isotherm).

성분인 셀룰로오스는 거의 저분자물질로 분해되는 반면, 폐놀성 고분자인 리그닌은 약 80% 정도가 페놀 단량체 또는 리그닌 fragment로 탈중합되어 액상의 바이오오일에 존재한다(Piskorz *et al.*, 1989). 바이오오일을 차가운 물에 한 방울씩 떨어뜨리면 소수성인 리그닌 fragment들은 서로 응집되면서 짙은 갈색의 고형 침전물을 형성하고 이를 일반적으로 열분해리그닌으로 명명한다. 본 연구에서는 급속열분해 공정에 의해 반응온도와 체류시간을 달리하면서 제조한 백합나무 유래 바이오오일로부터 열분해리그닌을 분리, 회수하였으며, 이들의 수율은 Table 1에 나

타내었다. 열분해 온도 400°C에서 얻어진 열분해리그닌의 수율은 바이오오일 중량 기준으로 20.0%였으며, 바이오매스 전건중량을 기준으로 하면 약 10%에 해당된다. 열분해리그닌의 수율은 열분해 온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 보여 550°C에서는 바이오오일 중량 기준으로 약 32.8%, 바이오매스 중량 기준으로 약 21% 정도의 열분해리그닌 수율을 나타내었다. 목질계 바이오매스를 구성하고 있는 리그닌은 250~400°C에서 대부분 분해되는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와는 달리 150~700°C의 넓은 온도범위에서 분해된다(Liu *et al.*, 2008). 또한 MWL의 열중량 분석(Fig. 3)을 통해 확인할 수 있듯이 리그닌은 온도에 따라 분해되는 정도가 다르다. 따라서 열분해 온도가 증가할수록 리그닌고분자의 열분해가 가속화되면서 바이오오일에 존재하는 열분해리그닌의 수율이 증가하는 것으로 판단된다.

열분해산물의 반응기 내 체류시간이 열분해리그닌에 미치는 영향을 살펴보기 위해 반응 온도를 500°C로 유지하고 체류시간을 변화시키며 바이오오일을 생산하여 이로부터 열분해리그닌을 회수하였다. Table 1(B)에 나타나 있듯이 체류시간이 1.2초, 1.9초, 3.8초에서는 열분해리그닌 수율이 약 26%로 큰 차이가 없었으나 체류시간이 7.7초에 이르자 열분해

Table 2. Average molecular weights of pyrolytic lignins isolated from biooils operated under various temperatures (A) and residence times (B)

A	400°C	450°C	500°C	550°C	MWL
	Fixation of residence time at 19 sec				
Mw (g/mol)	1,200	1,189	1,192	1,180	12,755
Mn (g/mol)	1,091	1,096	1,094	1,063	5,743
MWD (Mw/Mn)	1.10	1.08	1.09	1.11	2.22
B	Fixation of temperature at 500°C				MWL
	1.2 sec	1.9 sec	3.8 sec	7.7 sec	
Mw (g/mol)	1,215	1,192	1,146	1,113	12,755
Mn (g/mol)	1,105	1,094	1,052	1,025	5,743
MWD (Mw/Mn)	1.10	1.09	1.09	1.09	2.22

리그닌 수율은 15.7%로 급격히 감소하였다. 체류시간 3.8초~7.7초 사이에 열분해리그닌이 2차 크래킹 반응에 의해 분해되는 임계점이 존재하는 것으로 판단된다. 즉, 열분해 과정에서 생성된 리그닌 fragment 들이 열분해 반응기 내부에서 체류시간이 길어지면서 2차 크래킹 반응으로 인해 저분자 페놀화합물로 분해되는 것으로 예측된다. 이러한 가설은 체류시간이 길어질수록 바이오오일에 함유된 다양한 형태의 페놀화합물의 검출량이 증가하는 것으로 설명할 수 있다(Kim *et al.*, submitted).

3.2. 열분해리그닌의 분자량 분포

각 반응조건에서 제조된 바이오오일에서 회수한 열분해리그닌의 평균 분자량(Mw, Mn) 및 분자량 분포(Molecular Weight Distribution, MWD)는 겔크로마토그래피로 측정하여 Table 2에 제시하였다.

열분해리그닌의 중량평균분자량은 열분해 온도에 관계없이 약 1,180 g/mol~1,200 g/mol 범위로 측정되었다. 동일 수종에서 단리한 MWL 분자량(12,700 g/mol)과 비교해 볼 때, 열분해리그닌의 분자량은 MWL의 1/10 수준으로 감소하였다. 활엽수 리그닌(GS-type lignin)의 전구물질 분자량을 200 g/mol로

가정하면, 평균적으로 백합나무 MWL은 64개의 리그닌 전구물질로 구성되고 열분해리그닌은 대략 6개의 리그닌 전구물질로 구성되어 있을 것으로 예측된다. 하지만 열분해 과정에서 리그닌의 propane side chain이 쉽게 이탈된다는 점을 감안하면 열분해리그닌은 이보다 많은 아로마틱 링으로 이루어진 올리고머 형태로 바이오오일에 존재한다고 판단된다.

반면, 급속열분해 공정의 체류시간이 길어지면 열분해리그닌의 분자량은 1,215 g/mol (1.2 s)에서 1,113 g/mol (7.7 s)로 다소 감소하는 경향을 보였다. 모든 실험 조건에서 열분해리그닌의 다분산도는 약 1.1로 MWL (다분산도 2.2)보다 분자량 분포가 균일한 것으로 분석되었다.

3.3. 메톡실기 함량 분석 및 DFRC 분석

열분해 과정 중에서 발생하는 리그닌의 구조적 변화를 살펴보기 위해 리그닌 내 메톡실기 함량 및 β -O-4 구성 빈도를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 열분해리그닌의 메톡실기 함량은 6.8~13.0%로 MWL의 메톡실기 함량 약 19% 정도 낮았다. Table 3에서 볼 수 있듯이 열분해 온도가 증가함에 따라, 체류시간이 증가함에 따라 열분해리그닌의 메톡실기 함량

Table 3. The amount of functional group in pyrolytic lignins

Temperature	400°C	450°C	500°C	550°C	fixed at 500°C				MWL
Residence time	fixed at 19 s				12 s	19 s	3.8 s	7.7 s	
-OCH ₃ (%)	13.0	11.6	11.0	7.9	125	11.0	9.9	6.8	18.9 ± 0.4
	±0.3	±0.1	±0.2	±1.0	±0.1	±0.2	±0.2	±1.1	
β -O-4 (μ mol/g)					n. d. ¹⁾				1011.7 ± 37.1

¹⁾ not determined.

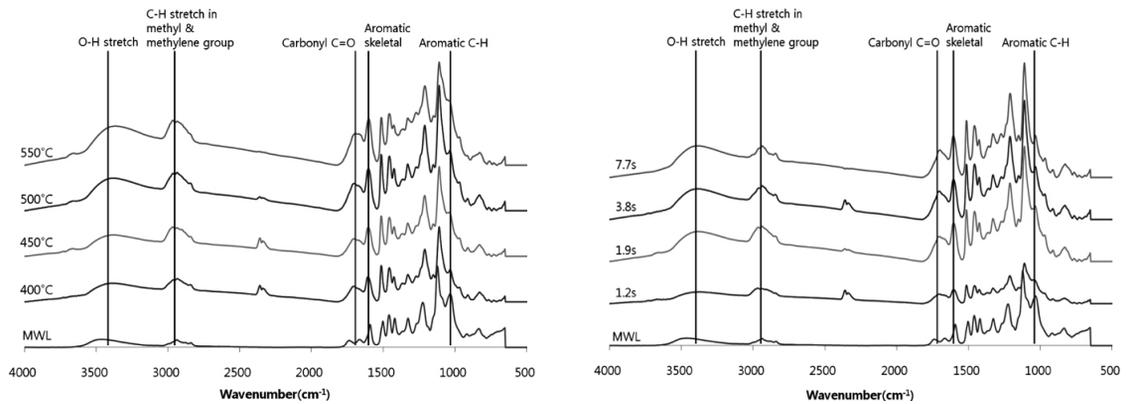


Fig. 4. FTIR spectra of the pyrolytic lignins in the fingerprint region between 4000 cm⁻¹ and 500 cm⁻¹ varying with pyrolysis temperature (left) and residence time (right).

은 점차 감소하였다. 따라서 높은 온도와 오랜 체류 시간 동안 바이오매스가 열분해 되면서 리그닌의 탈메톡실화 반응이 우세하여 열분해리그닌의 메톡실기 함량이 감소하는 것으로 판단된다(Scholze and Meier, 2001).

DFRC 분석에 의거하여 리그닌의 주요 결합양식인 β -O-4 빈도를 측정한 결과 MWL에서 1,012 μ mol/g의 β -O-4 구조가 확인되었으나 열분해리그닌에서는 β -O-4 결합을 이루고 있는 C6C3 형태의 모노머가 전혀 검출되지 않았다. 이는 열분해가 진행되는 동안 리그닌 내 다양한 결합양식 중에서 결합력이 상대적으로 약한 aryl ether 결합이 우선적으로 분해된다는 사실을 확인할 수 있다.

3.4. FTIR/¹³C NMR 분석

열분해리그닌의 FTIR 스펙트럼은 Fig. 4에 나타나

었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 1,510 cm⁻¹ 흡수 파장에서 나타나는 피크를 통해 아로마틱 구조의 리그닌임을 확인할 수 있다. 3,400 cm⁻¹ 흡수 파장에서 열분해리그닌의 O-H peak, 3,000cm⁻¹~2,840cm⁻¹ 부근에서 methyl, methylene 그룹의 C-H peak, 1,600 cm⁻¹~1,700 cm⁻¹ 부근에서 carbonyl C = O peak 확인된다. MWL과 비교했을 때 carbonyl, hydroxyl group peak의 강도가 높게 나타났다. 이를 통해 열분해리그닌의 반응성이 큰 작용기 등으로 인해 바이오오일의 안정성이 감소하며 바이오오일의 노화반응에 영향을 미치는 것이라 생각된다(Scholze and Meier, 2001; Scholze *et al.*, 2001).

열분해리그닌과 MWL의 ¹³C NMR 분석을 통해 열분해 과정에서 발생하는 구조적 변화를 관찰하였다(Fig. 5). 백합나무 MWL의 ¹³C NMR 스펙트럼에서는 55 ppm 부근에 메톡실기에 해당하는 피크와 150 ppm에서 100 ppm 사이에 β -O-4 결합을 비롯하여

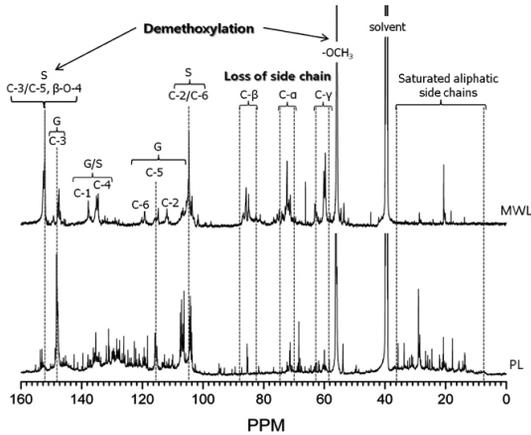


Fig. 5. ^{13}C NMR spectra of MWL and pyrolytic lignin (PL, 500°C and 1.9 s).

aromatic carbons, 그리고 90 ppm에서 60 ppm 사이에 리그닌의 propane side chain에 해당하는 피크들을 볼 수 있다. 열분해리그닌의 NMR 스펙트럼에서는 먼저 55 ppm 부근의 메톡실기 피크의 강도가 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 MWL에서 관찰되는 side chain에 해당하는 C_α , C_β , C_γ 의 피크의 강도가 열분해리그닌에서 상당부분 약해졌음을 확인할 수 있었다(Scholze *et al.*, 2001). 155 ppm에서 100 ppm 사이에 나타난 피크들의 변화를 통해 열분해 과정 동안 β -O-4 결합의 분해와 탈메톡실화 반응이 우세하게 일어났음을 확인할 수 있다. 이와 함께 30 ppm~10 ppm 부근에서 각각 aldehyde와 aliphatic carbon에 해당하는 새로운 피크들이 발견되었다.

Fig. 5의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 앞서 실시한 열분해리그닌의 화학적 분석 결과를 그대로 반영하고 있다. 메톡실기 피크의 약화는 메톡실기 정량분석에서 이미 언급했듯이 열분해 반응과정에서 일어난 탈메톡실화 반응에 기인한다. 또한 앞선 DFRC 분석에서 밝힌 C6C3형 단량체의 비존재는 급속열분해 공정에 의해 결합력이 약한 β -O-4 결합의 분해에 따른 것으로 ^{13}C NMR 스펙트럼 상의 155 ppm~60 ppm 부근의 피크의 변화로 설명할 수 있다.

4. 결론

다양한 조건에서 생산된 백합나무 바이오오일로부터 열분해리그닌을 회수하여 화학적 구조적 특성을 분석하였다. 열분해 온도가 증가할수록 바이오매스 거대분자로부터 단리되는 열분해리그닌의 수율은 증가하였으며, 체류시간이 길어질수록 열분해리그닌은 반응기 내에서 2차 분해 반응에 의해 그 수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 열분해 과정 동안 바이오매스에 존재하는 리그닌의 β -O-4 결합은 대부분 분해되었고, 탈메톡실화 반응과 propane side chain이 상당량 끊어진다는 것을 확인하였다. 이러한 경향은 열분해 온도가 증가할수록, 반응기 내 열분해 산물의 체류시간이 길수록 두드러지게 나타났다. 이러한 열에 의한 분해반응에 의거하여 바이오오일에서 단리한 열분해리그닌의 분자량은 MWL에 비해 1/10 수준인 약 1,200 mol/g을 갖는 올리고머 형태로 존재하고 있을 것으로 예측되었다.

사 사

본 연구는 산림청 '산림과학기술개발사업(과제번호 : 500-2010-0098)'의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

참고 문헌

1. Amidon, T. E., C. D. Wood, A. M. Shupe, Y. Wang, M. Graves, and S. J. Liu. 2008. Biorefinery: Conversion of woody biomass to chemicals, energy and materials. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2: 100~120.
2. Sochacki, S. J., R. J. Harper, and K. R. J. Smettem. 2007. Estimation of woody biomass production from a short-rotation bio-energy system in semi-arid Australia. *Biomass & Bioenergy* 31: 608~616.
3. Mosier, 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: 673~686.
4. Bridgwater, A. V., D. Meier, and D. Radlein. 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30: 1479~1493.
 5. Czernik, S. and A. V. Bridgwater. 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels* 18: 590~598.
 6. Scott, D. S., P. Majerski, J. Piskorz, and D. Radlein. 1999. A second look at fast pyrolysis of biomass—the RTI process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51: 23~37.
 7. Mohan, D., C. U. Pittman, and P. H. Steele. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels* 20: 848~889.
 8. Oasmaa, A., D. C. Elliott, and S. Muller. 2009. Quality Control in Fast Pyrolysis Bio-Oil Production and Use. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28: 404~409.
 9. Bridgwater, A. V. and G. V. C. Peacocke. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 4: 1~73.
 10. Scholze, B. and 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.
 11. Baker, S. M. 1996. Rapid methoxyl analysis of lignins using gas chromatography. *Holzforschung* 50: 573~574.
 12. Lu, F. C. and J. Ralph. 1997. Derivatization followed by reductive cleavage (DFRC method), a new method for lignin analysis: Protocol for analysis of DFRC monomers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 2590~2592.
 13. Piskorz, J., D. S. Radlein, D. S. Scott, and S. Czernik. 1989. Pretreatment of Wood and Cellulose for Production of Sugars by Fast Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16: 127~142.
 14. Liu, Q., S. R. Wang, Y. Zheng, Z. Y. Luo, and K. F. Cen. 2008. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82: 170~177.
 15. Kim, K. H., I. Y. Eom, S. M. Lee, H. M. Yeo, I. G. Choi, and J. W. Choi. 2010. Investigation of physicochemical properties of biooils produced with yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at diverse temperatures and residence times. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (submitted).
 16. Scholze, B., C. Hanser, and D. Meier. 2001. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and C-13-NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58: 387~400.