

열분해 · 액화반응에 의한 리그닌의 분해특성 및 연료물질의 생성

윤성욱 · 이종집* · 이병학†

단국대학교 공업화학과 · *천안공업대학 신소재응용화학과

(2002년 11월 21일 접수, 2003년 3월 12일 채택)

Degradation Properties and Production of Fuels in Pyrolysis-Liquefaction of Lignin

Sung-Wook Yoon · Jong-Jib Lee* · Byung-Hak Lee†

Department of Industrial Chemistry, Dankook University

*Department of Advanced Materials Chemical Technology, Cheonan National Technical College

ABSTRACT : In thermochemical degradation by pyrolysis-liquefaction of lignin, the effects of reaction time, reaction temperature, conversion yield, degradation properties and degradation products were investigated. Experiments were performed in a tube reactor by varying reaction time from 20 to 80 min at 200~600°C.

With the increase in reaction temperature from 200°C to 600°C, conversion yield of lignin was increased. Combustion heating value of liquid products from thermochemical conversion processes was in the range of 7,340~7,500 cal/g. The energy yield in pyrolysis-liquefaction of lignin was as high as 58.3% after 40min of reaction at 350°C.

The liquid products from the thermochemical conversion of lignin contained various kinds of alkyl benzenes and phenols. Alkyl benzenes could be used as high-octane-value fuels and fuel additives. However, phenols are not valuable as fuels. Therefore, conversion of phenols into other compounds, such as alkyl benenes, cyclic compounds and light molecular weight hydrocarbons was recommended as future process.

Key Words : Alternative Fuel, New Energy, Lignin, Pyrolysis-Liquefaction

요약 : 리그닌의 열분해 · 액화반응에 있어서 반응시간, 반응온도, 전환율, 분해특성, 분해생성물질 및 에너지효율 등이 미치는 영향을 조사하였다. 실험은 튜브반응기에서 반응온도 200~600°C에서 반응시간을 20~80분으로 변화시켜가면서 수행하였다.

반응온도가 200°C에서 600°C로 증가할수록 리그닌의 전환율도 증가하였으며 열화적 전환공정에 의해 생성된 액체 생성물의 발열량은 7,340~7,500 cal/g이었으며 리그닌의 열분해 · 액화반응에서 에너지 효율은 350°C에서 40분 반응시켰을 때가 58.3%로 가장 좋았다. 리그닌의 열화학적 분해반응에 의해 생성된 액체 생성물은 주로 알킬벤젠류와 페놀류가 많았으며 알킬벤젠류는 고옥탄가를 가진 연료 및 연료첨가제로 사용이 가능하였으나 페놀류는 연료로서의 가치가 낮은 것으로 나타났다. 액상 생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해서는 페놀을 알킬벤젠, 환식화합물 및 저분자량의 탄화수소로 전환시킬 수 있는 공정이 더 필요할 것으로 판단되었다.

주제어 : 대체 에너지, 리그닌, 열분해 액화반응

1. 서 론

바이오매스를 대체에너지로 이용하기 위한 전환 방법에는 여러 가지가 있는데 현재까지 알려진 바로는 미생물 및 효소에 의한 생분해법(biodegradation)은 분해효율이 극히 저조하지만 석탄의 액화 기술과 개질가솔린 제조법을 응용한 열분해법(pyrolysis) 및 수소화열분해법(hydrocracking)과 가수분해법(hydrolysis) 등은 비교적 좋은 효율을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{1~3)}

특히 열분해 및 직접액화 기술에 의한 바이오매스 전환 반응은 고수준의 오일성 유기화합물로의 전환이 가능한 것

으로 알려지고 있는데,^{4,5)} 이러한 바이오매스의 열화학적 전환에 의한 대체에너지 기술개발은 막대한 양의 에너지 자원을 해외에 의존하고 있는 우리 나라로서는 앞으로 다가올 화석연료의 고갈에도 대비할 수 있는 길이 될 것으로 보인다.

본 연구에서는 바이오매스의 구성 성분인 펄프 공정에서 대량 생성되어 부산물로 폐기되거나 공정의 연료로 사용되어 직접 연소에 의해 소비되는 등 이용가치가 낮은 리그닌에 대한 열분해 · 액화반응(pyrolysis-liquefaction)을 시행하여 열화학적 전환에 대한 분해 특성을 조사하여, 리그닌의 열화학적 전환에 대한 기초 기술을 확립하고 고옥탄가의 연료물질 및 석유화학 원료 대체물질의 대량생성에 대한 가능성을 연구하고자 하였다.

† Corresponding author

E-mail: byhlee@dankook.ac.kr

Tel: 041-550-3553

Fax: 041-554-4769

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

2.1.1. 리그닌

본 실험에 사용된 리그닌은 펄프공장에서 부산물로 얻어지는 리그닌을 정제한 Westvaco사의 kraft lignin(Indulin AT, batch No. 03155)을 전처리 없이 그대로 열화학적 전환반응 실험에 사용하였다.

2.1.2. 표준 시약

GC(gas chromatograph)에서 체류시간(retention time) 비교 및 GC/MS에서의 질량스펙트럼 비교 · 확인을 통한 생성물의 확인 작업을 위한 표준시약은 일급 또는 특급시약을 사용하였다.

2.2. 실험장치

2.2.1. 반응기

열화학적 전환반응 장치로 고온 · 고압에 견딜 수 있는 반응기를 제작하여 사용하였다. 소형반응기는 내용적 20 mL의 3/4" SUS pipe를 10 cm가 되도록 절단한 후 양끝은 swagelok cap으로 밀봉하였고 반응물의 충전 및 생성물의 회수를 위한 개폐가 가능하도록 튜브형태로 제작하였으며 반응온도의 정밀조정을 위하여 유동층 사육조(Techne, SBL-2D) 내에서 반응기가 상하운동(180~200 stroke)하도록 하였다.

한편 autoclave형 반응장치는 주로 다량의 반응물을 얻기 위한 목적으로 사용하였는데, 내용적이 300 mL로 자동온도조절장치, 압력조절장치, 외부유출관과 밸브, 안전장치 및 교반장치를 설치하였고, 반응기 내부의 반응상태 변화를 실시간 모니터링하고 자동조절이 가능하도록 구성하였는데 본 실험의 장치 구성 모형은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

2.2.2. 미량증류장치(Micro-Distillation Apparatus)

생성된 타르 및 액상반응물을 증류에 의해 분리하거나 용매상 열분해시 사용된 용매를 제거하기 위하여 미량증류장치(Buchi glass oven B-580)를 사용하였다.

2.2.3. 추출장치(Extraction Apparatus)

열분해 · 액화반응을 통한 생성물의 수득은 높은 점성의 물질이 미반응물 및 목탄과 혼합된 상태로 소량 얻어지기 때문에 분리가 용이하지 않아서 생성물을 분리하기 위한 방법으로 soxhlet 장치를 사용하였다.

2.3. 실험방법

순수하게 열에 의해서만 리그닌이 분해되는 경향을 조사하기 위하여 열분해 · 액화(pyrolysis-liquefaction) 반응을 시행하였다. 반응온도는 200~600℃의 범위에서 50℃ 간격으로 변화시켰고, 반응시간은 20~80분 범위에서 10분 간격으로 시행하였다. 반응이 완료된 후에는 반응기를 곧바로 얼음물에 넣어 약 20분간 냉각시킨 후 개봉하였다. 열분해 · 액화반응 후의 생성물 성상은 액상물질과 고상물질이 서로 반죽되어 있는 페이스트상이기 때문에 methylene chloride, n-hexane 및 acetone 등을 추출용매로 이용한 soxhlet 장치를 사용한 추출조작에 의해 분리, 수득하였다.

추출한 반응생성물은 여과 · 분리한 후 액상생성물은 시료병에 담아 이후의 분석을 위해 냉장장치(cold chamber)에서 4℃로 보관하였으며, 고상잔류물은 아세톤으로 수회 세척한 후 다시 증류수로 세척하여 건조기에서 105℃로 24시간 건조시킨 다음 중량을 측정하고 액상생성물과 같은 방법으로 보관하였다.

2.4. 분석

2.4.1. 전환율 측정

리그닌의 열화학적 전환반응을 통한 액상 또는 기상 생성물의 수율을 정확하게 산출하는 것은 용이하지 않기 때문에, 반응전의 원료 리그닌의 중량과 반응 후 잔류된 고형물질의 중량 차이로부터 다음 식을 사용하여 리그닌의 전환율을 계산하였다.⁶⁾

$$\text{Conversion yield (\%)} = (1 - \frac{M_r}{M_i}) \times 100$$

M_i : mass of initial dried lignin raw material

M_r : mass of dried solid residue after reaction

2.4.2. 성분분석(Instrumental Analysis)

리그닌의 열화학적 전환반응에 의해 생성된 액상 및 기상생성물의 성분분석을 위하여 GC/MS(Agilent technologies, HP6890 Series GC system G1530A, HP5973 mass selective detector)에 HP-1 캐필러리 컬럼(methyl siloxane, 50.0 m×0.2 mm×0.33 μm nominal)을 장착하여 캐리어 가스로는 헬륨(He)을 사용하였는데, column head pressure

는 1.57 Kg/cm^2 , flow rate는 0.7 mL/min , split ratio는 100 : 1로 하였고 오븐온도는 초기 40°C 에서 5°C/min 의 속도로 상승시켜 280°C 까지 체류시간 48분으로 하여 분석하였다. 또, 생성물의 정량을 위하여 GC(Younglin M600D, Auto-System XL)를 사용하였는데 컬럼과 분석조건은 GC/MS 분석과 동일하게 설정하였고 detector는 FID를 사용하였다. 생성물에 대한 흡광도 측정은 생성물 중 $50 \mu\text{L}$ 를 취하여 아세톤 50 mL 에 희석시킨 다음 UV-Visible spectrophotometer (Hitachi U-2000)를 사용하여 측정영역 $190 \sim 1,100 \text{ nm}$ 에서 스캔속도 800 nm/min 으로 분석하였다.

리그닌 원료물질의 열화학적 전환반응에 의한 결합의 절단 및 분해 경향 등을 조사하기 위하여 FT-IR(Bio-Rad, FTS 135)을 사용하여 측정영역 $400 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 분석하였다. 열화학적 전환반응에 의한 분해잔류물 및 고상 생성물의 원소함량 변화는 EA(Fisons instrument, EA1108)를 사용하여 측정하였다.

2.4.3. 발열량(Heating Value) 분석

리그닌의 열화학적 전환반응에 의해 생성된 액상 생성물이 연료로 사용 가능한지 확인하기 위하여 PARR 1261 Calorimeter를 사용하여 KSM 2057법에 의해 발열량을 측정하였다. 또한 Demirbas⁷⁾에 의해 제시된 바이오매스의 원소 함량을 이용하여 발열량(higher heating value)을 계산하는 방법으로, 탄소와 수소의 산화열 및 산소의 환원열을 이용하여 유도된 다음의 식을 사용하였다.

$$\text{HHV (cal/g)} = (33.5 \text{ C} + 142.3 \text{ H} - 15.4 \text{ O}) \times 2.39$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해·액화(Pyrolysis-Liquefaction) 반응에 대한 전환율

Fig. 2에는 열분해·액화반응시 각각의 반응온도에 대한 반응시간의 변화에 따른 리그닌의 전환율 변화를 나타내었다. 각 반응온도에서 반응시간에 대한 전환율의 편차는 350°C 를 제외하고는 그다지 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났는데 반응온도 200°C 에서는 $16.8 \sim 17.3\%$ 의 전환율을 나타내고, 이후 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 까지는 반응온도가 상승함에 따라 전환율이 $35.6 \sim 36.8\%$ 로 급격히 상승하는 현상을 나타내었으며 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 까지는 전환율의 증가폭이 약간 감소하다가 다시 반응온도가 450°C 로 증가함에 따라 전환율의 상승이 큰 폭으로 증가하여 $49.7 \sim 51\%$ 의 전환율을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 450°C 이후에는 완만하게 상승하여 600°C , 50분에서 최고의 전환율인 54.9% 를 나타내지만 그 이상 증가하지 못하는 것으로 보였는데 이러한 현상은 열분해·액화반응에서는 온도를 지속적으로 상승시키더라도 리그닌의 탄화 잔류물인 목탄(char)의 생성량은 일정 수준 이상으로 증가될 수 없다고 알려져 있는 사실과⁸⁾ 일치하는 결과임을 판단할 수 있었다.

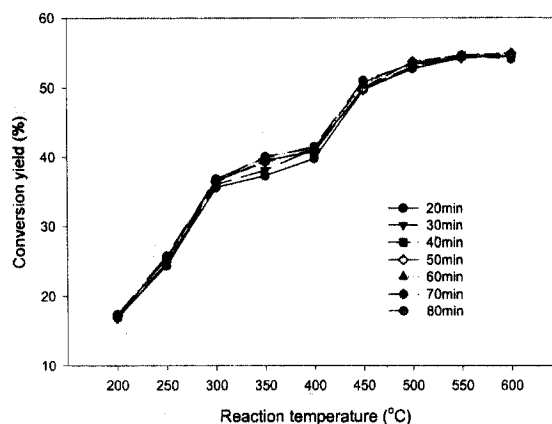


Fig. 2. Effect of reaction temperature on conversion yield in pyrolysis-liquefaction reaction of lignin.

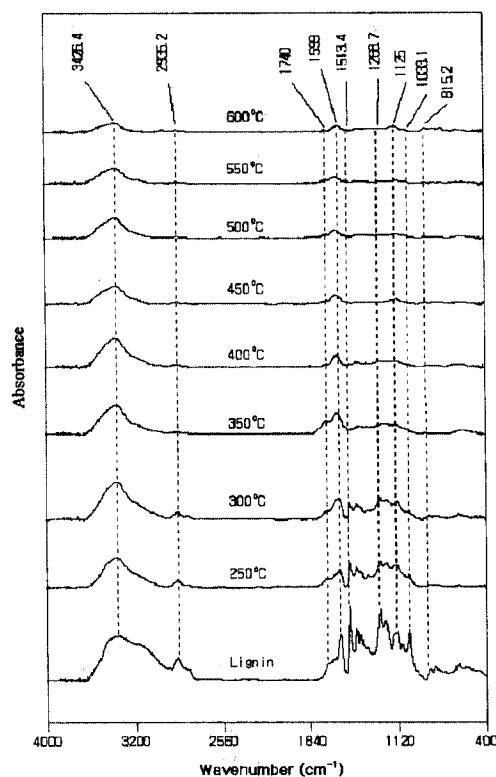


Fig. 3. FT-IR spectrum of solid residue remained after pyrolysis-liquefaction reaction of lignin at various temperature (Reaction time : 40min).

3.2. FT-IR 분석에 의한 리그닌의 분해 특성

Fig. 3에는 리그닌의 열분해·액화반응에 의한 분해경향을 확인하기 위하여 반응 후 고형물질을 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 스펙트럼의 피크가 낮아지게 되어 리그닌의 구조를 이루는 결합의 세기가 감소되는 현상이 뚜렷해지는 경향을 보여주었는데, 먼저 반응온도 250°C 에서는 전체적인 결합의 세기가 감소되어 $1,740 \text{ cm}^{-1}$ 의 ketone 및 carbonyl의 $\text{C}=\text{O}$ stretch의 결합세기가 상대적으로

로 증가되는 것 같은 스펙트럼을 보여주었다. 또한 반응온도 350℃에서는 300℃에 비하여 결합의 세기가 상당히 감소되어 1,033 cm⁻¹의 1차 알콜의 C-O stretch가 거의 소멸되었음을 알 수 있었으나 전체적인 스펙트럼의 피크가 소멸되지 않은 것으로 확인되어 전환율이 가장 높게 나타났던 600℃의 반응조건에서도 리그닌이 완전히 분해되지는 않았음을 확인할 수 있었다. 또한 반응온도 350℃ 이상이 되면 2,935 cm⁻¹의 메톡시기의 CH bond는 거의 소멸되었지만 3,400~3,200 cm⁻¹대의 O-H stretch와 1,599 cm⁻¹의 방향족 피크는 분해가 상당히 느린 것으로 확인되어 반응온도 600℃에서도 완전히 소멸되지 않은 것으로 나타났다.

3.3. 원소분석 및 중량감소율에 의한 리그닌의 분해 특성

열분해·액화반응을 통하여 반응온도에 대한 원소의 함량 변화 분석에 의한 리그닌의 분해경향 및 분해효율을 확인하기 위하여 반응 후 생성된 고형 탄화물에 대한 원소분석을 시행하였다. 먼저 리그닌 원시료에 대한 원소분석을 시행한 결과 탄소(C) 66.1%, 수소(H) 6.0%, 산소(O) 27.9%의 함량을 갖는 것으로 확인되었다.

한편, Fig. 4는 리그닌 원시료를 열분해·액화반응시켰을 경우에 대한 원소 함량 및 중량 감소율 변화를 나타낸 것으로, 반응온도가 높아질수록 탄소의 함량은 높아지지만 수소와 산소의 함량은 낮아지는 경향을 보이고 있다. 또한 리그닌의 중량감소율은 반응온도의 증가에 따라 계속적으로 감소되는 현상을 보였는데, 400℃의 59.2%까지 서서히 감소하는 경향을 보이다가 400~450℃의 구간에서 비교적 큰 폭으로 50.1%까지 감소된 후, 다시 550℃까지는 45.4%까지 서서히 감소되었고 600℃에서는 더 이상 감소되지 않는 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 앞서 전환율 변화에 대한 설명에서 언급한 바와 같이 열분해·액화반응에 의해 온도를 지속적으로 상승시키더라도 리그닌의 탄화 잔류물인 목탄의 생성량은 일정 수준 이상으로 증가될 수 없다고 알려져 있는 사실과⁸⁾ 일치하는 것이다.

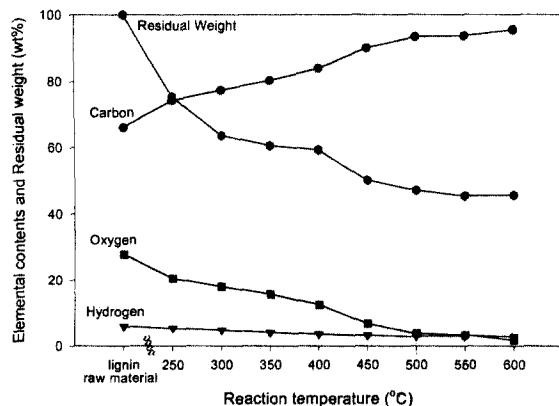


Fig. 4. Effect of reaction temperature on weight losses and elemental contents in pyrolysis-liquefaction reaction of lignin (Reaction time : 40 min).

3.4. 분해 생성물의 성분 분석

열분해·액화반응에 의한 리그닌의 분해시 생성되는 액상물질을 GC/MS 및 GC로 분석한 스펙트럼을 반응온도 별로 비교할 수 있도록 하여 Fig. 5에 나타내었으며 주요 생성물을 표시하여 Table 1에서 생성물의 명칭을 확인할 수 있도록 하였다. 그림과 표를 통해 알 수 있듯이 열분해·액화반응에 의한 리그닌의 분해 경로를 보다 확실하게 추정할 수 있는 것으로 판단되었는데 200~400℃에서 공통적으로 체류시간 40분 이상에서는 GC 컬럼에 의해 분리되지 않은 상당한 양의 타르가 검출되는 것으로 나타났다.

반응온도 200℃에서는 리그닌의 분해가 극히 미미한 것으로 나타나 액상 생성물의 수와 농도가 상당히 낮은 반면, 리그닌의 전구체인 coniferyl alcohol류의 분해를 의미하는 guaiacol(2-methoxy phenol), 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone, 4-hydroxy-3-methoxybenzene acetic acid 등이 검출되어 리그닌의 분해가 개시된 것으로 판단할 수 있었다.

Table 1. The main products from pyrolysis-liquefaction of lignin

Peak No.	Product
1	2-methoxy phenol
2	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone
3	4-hydroxy-3-methoxy-benzeneacetic acid
4	1,2-benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester
5	Phenol
6	4-ethyl phenol
7	2-methoxy-4-methyl-phenol
8	2-methoxy-4-ethyl-phenol
9	2-methoxy-4-propyl-phenol
10	2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol
11	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone
12	4-methyl phenol (p-cresol)
13	1,2-dimethoxy benzene
14	2,3-dimethoxy toluene
15	Cyclohexanone
16	Methoxy benzene
17	1-methoxy-4-methyl-benzene
18	2-methyl phenol (o-cresol)
19	3-methyl phenol (m-cresol)
20	2,4-dimethyl-phenol
21	1,4-dimethoxy benzene
22	3-methyl-1,2-benzenediol
23	4-methyl catechol
24	4,5-dimethyl-1,3-benzenediol
25	dehydroabietic acid [1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-1-phenanthrene-carboxylic acid]
26	Toluene
27	2,6-dimethyl phenol
28	3,5-dimethyl phenol
29	3,4-dimethyl-phenol
30	2,4,6-trimethyl phenol
31	4-ethyl-3-methyl-phenol
32	3-ethyl-5-methyl-phenol
33	2,4,6-trimethyl phenol
34	1-methyl-7-(1-methylethyl)-phenanthrene

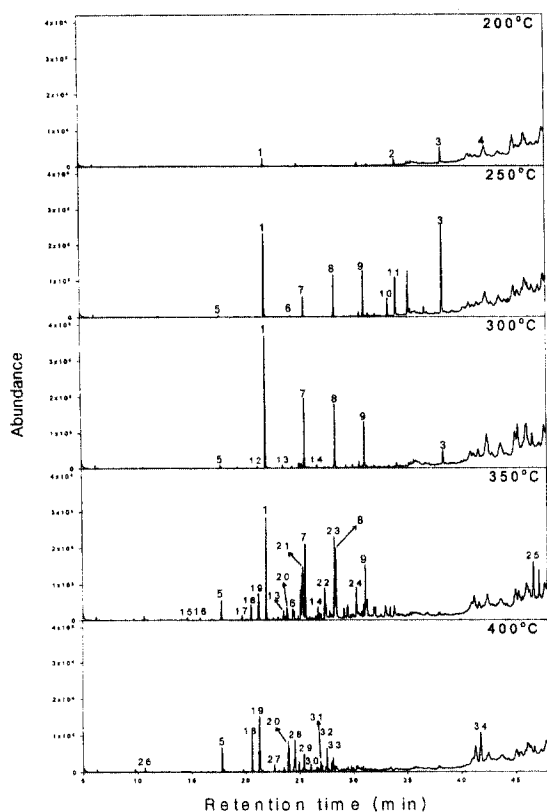


Fig. 5. The comparison of GC chromatogram for pyrolysis-liquefaction liquid products from lignin.

반응온도 250°C에서는 4-hydroxy-3-methoxy-benzeneacetic acid의 생성량이 가장 많았으며 2-methoxy-4-(1-propenyl) phenol, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone 등은 250°C의 반응에서 특징적으로 생성된 후 반응온도가 300°C로 증가함에 따라 소멸됨을 확인하였다. 또한 phenol이 250°C부터 생성되어 반응온도의 상승에 따라 서서히 생성량이 증가하는 경향을 나타냈으며 300°C에서는 p-cresol (4-methyl phenol), 1,2-dimethoxy benzene 및 2,3-dimethoxy toluene 등이 미량이지만 생성된 것으로 나타났다.

반응온도 350°C에 이르러서는 methyl guaiacol(2-methoxy-4-methyl phenol), ethyl guaiacol(2-methoxy-4-ethyl phenol), propyl guaiacol(2-methoxy-4-propyl phenol)의 생성 수준은 300°C와 비슷한 수준이었지만 2-methoxy phenol(guaiacol)이 분해되기 시작하여 농도의 감소 현상이 나타남과 함께 Fig. 5와 Table 1에서 알 수 있듯이 methoxy benzene, 1-methoxy-4-methyl benzene, o-cresol, m-cresol, 2,4-dimethyl phenol, 1,4-dimethoxy benzene 등의 다양한 방향족 물질들이 생성되는 것으로 판단되었다.

400°C에서의 반응시 생성된 액상물질의 분석 결과 350°C 이하의 분해경향과는 현격한 차이가 있는 것으로 나타났는데, 앞서 언급한 바와 같이 350°C까지 생성이 확인되었던 메톡시기를 함유한 물질은 400°C에 이르러 전혀 생성되지 않음을 확인할 수 있었으며 주 생성물로 cresol류 및 dimethyl phenol류가 생성되었다. cresol의 경우에도 300°C에서 생성

을 확인한 바 있는 p-cresol의 생성은 350°C 이상에서는 발견되지 않았으며 400°C에서 가장 높은 농도를 갖는 물질로는 o-cresol과 m-cresol인 것으로 분석되었는데 전체적인 생성물의 농도는 350°C에 비해 높지 않은 것으로 확인되었다. 이러한 현상에 따라 열분해·액화반응의 경우 methoxy기의 ether 결합(methyl C-O bond), 다시 말하면 methyl aryl ether의 결합 파괴 조건은 주로 반응온도 350~400°C인 것으로 판단되었는데, 실제적으로 리그닌의 분해에 의한 합산소의 연료물질 생성을 고려한다면 리그닌 구조에서 산소를 함유하는 관능기의 분해 경로는 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다. 따라서 반응온도 350~400°C 이상이 되면 methyl aryl ether의 결합이 파괴되어 축합반응에 의한 다환식화합물이 생성되기 때문에 연료 및 연료첨가제로서 비효율적이다. 또한 반응온도가 400~450°C구간이 되면 전환율의 기울기가 커서 가장 많은 분해가 일어나는 구간으로 볼 수 있는데 분석결과 350~400°C 부근에서 생성된 축합반응물의 탄화가 일어나서 전환율은 커지지만 오히려 유효한 액상생성물은 줄어들고 회분(ash)의 발생까지 일어나는 것으로 확인되었다. 따라서 이후의 에너지효율 실험에서는 다양한 생성물이 만들어지면서 분해가 되지 않는 조건인 반응온도 350~400°C로 실험을 실시하였다.

또한 리그닌의 열화학적 전환에서 중요한 의미를 갖는 생성물인 guaiacol(2-methoxy phenol)류의 반응온도 증가에 따른 특징적인 생성농도 변화가 주목되었는데 이 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

열분해·액화반응시 반응온도 250°C에서는 guaiacol류 중에서 2-methoxy phenol 이외에는 분자량이 높은 물질들의 생성량이 많아서 propyl guaiacol 1.8%, ethyl guaiacol 1.7% 및 methyl guaiacol이 0.8%의 농도를 각각 나타내었지만 300°C에서는 보다 낮은 분자량을 가진 methyl guaiacol, ethyl guaiacol, propyl guaiacol의 순으로 농도가 높은 것으로 분석되었는데, 이러한 현상은 반응온도가 증가함에 따라 거대 분자구조를 가진 리그닌의 해중합에 의해 생성되는 올리고머의 양이 증가하는 속도보다 먼저 생성되었던 올리고머들이 coniferyl alcohol류로 전환되는 속도가

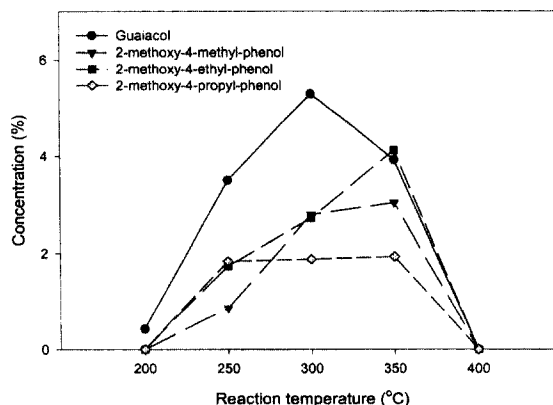


Fig. 6. The concentration changes of guaiacols on pyrolysis-liquefaction reaction of lignin.

빠름을 의미하며 guaiacol류의 구조 중 알킬기 부분이 프리 라디칼에 의해 순차적인 분해를 일으켜 저분자의 물질로 전환되는 현상이 다른 분해반응에 비해 뚜렷하게 나타나는 현상인 것으로 판단되었다.

리그닌의 분해에 의해 생성되는 중간 생성물인 guaiacol (2-methoxy phenol)을 구성하는 관능기의 결합에너지를 보면, 메톡시기의 지방족 C-O bond의 결합에너지는 58.5 kcal/mol이고 방향족 C-O bond의 결합에너지는 85.1 kcal/mol이다. 한편 하이드록시기의 방향족 C-O bond는 98.9 kcal/mol로서 메톡시기의 지방족 C-O bond가 가장 약한 결합에너지를 갖게되어 열에 의한 분해가 가장 쉽게 이루어질 수 있음이 예상되며 이 결합의 분해에 의해 pyrocatechol과 메탄이 생성될 수 있으나 본 연구를 통한 분해 생성물의 성분함량 변화의 관찰을 통한 구조 변화를 고려해 볼 때, 복잡한 리그닌 구조에서 동시다발적인 분해와 재결합 등이 진행됨에 따라 리그닌의 분해 메커니즘 및 결합의 분해도를 정확한 수치를 제시하여 설명하는 것은 불가능하지만, 리그닌의 전구체를 이루는 guaiacyl unit에서 가장 약한 결합인 메톡시기의 지방족 C-O bond가 항상 먼저 분해되는 현상이 나타나는 것은 것으로 보였다.

이러한 원인에는 여러 가지 가능성이 존재할 수 있는데 그 중에서도 반응과정 중 보다 반응성이 큰 부분의 결합이 일시적인 보호기(protecting group)의 생성 및 치환에 의해 선택적 보호를 받기 때문에 방향족 고리에서 가장 약한 결합인 메톡시기의 지방족 C-O bond가 보호되고 하이드록시기의 방향족 C-O bond가 먼저 분해되는 현상 등이 나타날 수 있는 것으로 판단되었다.⁹⁾

한편 반응온도의 증가에 따라 phenanthrene류, indene류의 생성이 확인되었는데 이러한 물질은 리그닌의 직접적인 해 중합에 의해 생성된 것이라기보다 기존에 생성되었던 방향족 물질들의 축합에 의해 생성되는 것으로 판단되었다.

리그닌의 열분해 · 액화반응을 통하여 분해가 진행됨에 따라 나타나는 현상으로는 방향족 치환체의 분해에 의한 alkyl benzene류의 생성이 상당히 저조하며 저분자량의 지방족 탄화수소 생성량의 증가현상은 극히 미미한 수준임에 비해 phenol류의 생성량은 점차 증가되는 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 벤젠류의 비점이 약 80℃인데 비해 phenol의 비점은 180℃ 이상으로 상당히 높기 때문에 연료 물질 생성을 위한 실험에서는 바람직하지 않다고 할 수 있다.

따라서, 리그닌의 열화학적 전환반응에 의한 액상물질의 제조시 생성되는 phenol류 농도를 감소시키는 것이 액체연료로서의 가치를 향상시키는 것이라 판단되며 이를 위해서는 계속적인 연구를 통하여 열분해 과정 중 메틸화(methylation), 수첨 탈산소화(hydrodeoxygenation) 반응 등이 진행될 수 있도록 만들어 일차적으로 생성된 phenol류를 benzene류 및 사이클릭 화합물류 및 보다 저분자량의 지방족 탄화수소류로 전환시킬 수 있다면 보다 향상된 바이오 연료의 제조가 가능할 것으로 사료되었다.

3.5. 분해 생성물의 액체연료로서의 타당성 검토

최근 가솔린이나 경유의 완전연소를 유도하여 배출가스에 의한 대기오염 문제를 해결하고 연료의 옥탄가를 향상시키기 위한 재료로 화합물의 분자 구조 중에 산소를 풍부하게 함유하고 있는 합산소물질을 연료 첨가제로 사용하고 자 하는 시도가 계속되어 왔다.^{10,11)}

이러한 동향에 따라 본 연구에서는 리그닌의 열화학적 전환반응에 의해 제조한 액상 물질에 대한 합산소 연료 또는 연료첨가제로서의 사용 가능성을 검토하고자 연소열량에 의한 에너지 생성 수율을 계산하였다. 사용 가능성 및 개선 방안 등을 검토하여 앞으로의 연구 방향을 제시하고자 하였다.

3.5.1. 생성물의 연소열량 측정

열분해 · 액화반응에 의해 제조한 리그닌 시료 2종에 대하여 연소열량 측정장치를 사용하여 KSM2057법에 의해 열량을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 실험편 2.4.3에서 언급한 식을 사용하여 리그닌의 원소분석 값인 C : 66.1%, H : 6.0%, O : 27.9%를 적용하여 산출한 결과 HHV(higher heating value)는 5,599.3 cal/g으로 계산되었다. 이 계산값은 기존의 문헌에서 발표된 연질목재의 연소열량과 거의 일치하는 것으로 확인되었다.¹²⁻¹³⁾

표에 나타난 바와 같이 어느 경우도 리그닌 원시료의 발열량에 비해 현저하게 발열량이 증가한 결과를 나타내었지만 반응시간을 40분으로 했을 때 반응온도 400℃의 연소열량 7,340 cal/g보다 350℃일 때 열분해 · 액화반응에 의해 생성된 오일의 연소열량이 7,500 cal/g로 다소 높게 나타났다.

한편, 액상 생성물질의 미량중류장치를 사용한 중류 조작에 의해 수득될 수 있는 생성물의 양 또한 350℃일 때 43.5 g oil/100g raw material로 400℃의 41.4 g oil/100g raw material에 비해 다소 증가된 것으로 나타났다.

한편 참고적으로 여러 가지 연료 및 용매에 대한 연소열량을 같은 방법으로 측정하여 비교해 보았는데, 본 연구를 통해 생성된 액상 생성물의 열량수준은 350℃, 40 min에서 7,500 cal/g으로 시판 가솔린(13,120 cal/g), 등유(11,980 cal/g) 및 경유(11,650 cal/g)의 약 60~70% 정도에 이르는 것으로 나타났으며 현재 바이오 연료로 주목받고 있는 무수에탄올(7,540 cal/g)과 비교한다면 거의 비슷한 수준으로 나타나 연료 및 연료 첨가제로서 사용 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

Table 2. Heating values, mass yield and energy yield of liquid products for each reaction condition

Sample No.	Reaction condition	Heating value (cal/g)	Mass yield (g oil/100g raw material)	Energy yield (%)
1	350℃, 40 min	7,500	43.5	58.3
2	400℃, 40 min	7,340	41.4	54.3

3.5.2. 생성물의 에너지 수율 계산

한편 측정된 연소열량에 의해 열화학적 전환반응을 통해 생성된 액상물질에 대한 에너지 수율을 계산하였는데, 그 형식은 다음과 같다.

$$\text{Energy yield} = \frac{\text{heating value of oil}}{\text{HHV of lignin raw material}} \times \text{mass yield of oil} \times 100 \quad (1)$$

이 연소열량값과 질량수율값을 사용하여 식(1)에 의해 에너지수율을 계산하였는데 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 350℃에서 40분간 리그닌을 열분해 반응시킨 경우 58.3%의 에너지 수율을 나타내었다. 따라서 종합적으로 판단해 볼 때 리그닌의 열화학적 전환반응에 의한 액상물질의 생성에 있어서는 methyl aryl ether의 결합이 파괴되기 이전의 반응조건 중에서도 350℃, 40분이 더 효과적인 조건으로 판단되었다.

4. 결 론

리그닌의 열분해·액화 반응에 의한 분해특성 및 연료물질 생성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 리그닌의 열분해·액화반응시 전환율은 온도증가에 따라 증가하며 최고 전환율은 600℃, 50분에서 54.9%이었으나 그 이상의 전환은 얻기 어려웠다.
- 2) 열분해·액화반응에 의한 리그닌의 분해에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석 및 원소 분석 결과 반응온도가 증가함에 따라 스펙트럼의 피크가 낮아지게 되어 리그닌의 구조를 이루는 결합의 세기가 감소되는 현상이 뚜렷해지는 경향을 나타냈다.
- 3) 액상 생성물의 연소열량 측정 결과, 생성된 오일의 열량이 7,340~7,500 cal/g인 것으로 나타나 시판가솔린, 등유 및 경유의 60~70% 수준이었으며 에탄올과 비교하여 비슷한 수준이었다.
- 4) 리그닌을 350℃에서 40분간 열분해·액화반응시킨 경우 액상 생성물의 질량수율 43.5%, 연소열량 7,500 cal/g 및 에너지 수율 58.3%로 가장 효율가치가 큰 반응조건으로 판단되었다.
- 5) 액상 생성물의 성분 중 알킬벤젠류의 경우 고옥탄의 함산소 연료 또는 연료첨가제로 사용 가능하지만 다양한 형태로 생성되는 phenol류는 연료로서의 가치가 낮기 때문에 액상 생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해서는 열분해 과정 중에 메틸화, 수첨 탈산소화반응 등을 도입하여 phenol류의 함량을 감소시킬 필요가 있다.

참고문헌

1. Gustavsson, L., Borjesson, P., Johansson B., and Sveningsson, L. "Reducing CO₂ Emission by Substituting Biomass for Fossil Fuels," *Energy*, **20**(11), 1097~1113 (1995).
2. Thompson, D. N., Hames, B. R., Reddy, C. A., and Grethlein, H. E., "In Vitro Degradation of Natural Insoluble Lignin in Aqueous Media by the Extracellular Peroxidases of *Phanerochaete chrysosporium*," *Biotechnol. Bioeng.*, **57**(6), 704~717(1998).
3. Thompson, D. N., Hames, B. R., Reddy, C. A., and Grethlein, H. E., "In Vitro Degradation of Insoluble Lignin in Aqueous Media by Lignin Peroxidase and Manganese Peroxidase," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **70**~72, 967~982(1998).
4. Johnson, D. K., Chum, H. L., Anzick, R., and Baldwin, R. M., "Preparation of a Lignin-Derived Pasting Oil," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **24/25**, 31~40(1990).
5. Bergeron, P. W. and Hinman, N. D., "Technical and Economic Analysis of Lignin Conversion to Methyl Aryl Ethers," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **24/25**, 15~29(1990).
6. Heitz, M., Brown, A., and Chornet, E., "Solvent Effects on Liquefaction: Solubilization Profiles of a Canadian Prototype Wood, *Populus deltoides*, in the Presence of Different Solvents," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **72**, 1021~1027(1994).
7. Demirbas, A., "Calculation of Higher Heating Values of Biomass Fuels," *Fuel*, **76**(5), 431~434(1997).
8. Vane, C. H. and Abbott, G. D., "Proxies for land plant biomass: closed system pyrolysis of some methoxyphenols," *Organic Geochemistry*, **30**, 1535~1541(1999).
9. Demirbas, A., "Mechanisms of Liquefaction and Pyrolysis Reaction of Biomass," *Energy Conversion and Management*, **41**, 633~646(2000).
10. Dekant, W., Bernauer, U., Rosner, E., and Amberg, A., "Toxicokinetics of ethers used as fuel oxygenates," *Toxicol. Lett.*, **124**(1), 37~45(2001).
11. Murphy, M. J., "Safety and Industrial Hygiene Issues Related to the Use of Oxygenates in Diesel Fuel," *SAE Transactions*, **108**(4), 837~844(1999).
12. Chum, H. L., "Lignin Characterization," *Proceedings of the Ethanol from Biomass Annual Review Meeting*, Golden, CO: Solar Energy Research Institute(1989).
13. 황병호, 구자운 등, 목질바이오매스, 선진문화사(1998).