

아세톤을 사용한 목질계 바이오매스의 가용매 분해에 대한 연구

이홍선, 윤성욱, 이병학

단국대학교 공업화학과 생물화학공학실험실

전화(041)550-3550, Fax(041)550-3550

Abstract

Pyrolysis products of woody biomass were consisted of various linear hydrocarbon, aromatics or condensed cyclic compounds. In order to obtain biomass pyrolysis products, more equipments and time were needed. But solvolysis of woody biomass with acetone easily obtained decomposition products and enhanced conversion rate (18.72%, max.) from woody biomass than pyrolysis of woody biomass. Because solvolysis with acetone improved conversion rate (26.64%, max.) of lignin, the whole conversion rate was improved. But above 300°C, lignin showed lower conversion rate, so the whole conversion rate decreased. Solvolysis products of woody biomass with acetone were same as pyrolysis products. Above 400°C, methoxy phenols were completely disappeared.

서론

다양한 열분해경로¹⁾를 통하여 목질계 바이오매스에서 여러종류의 탄화수소류를 얻을 수 있다. 목질계 바이오매스로부터 얻을 수 있는 주 화합물은 선형탄화수소류와 벤젠류, 그리고 페놀류, 그 밖에 축합고리화합물들이다. 이들 기체상, 액체상, 고체상의 생성물들은 목질계 바이오매스의 열분해의 경우 그 생성물을 회수하는데 있어서 여러 장치와 시간을 필요로 한다. 특히 점성이 강한 생성물일 경우에는 더더욱 회수에 어려움이 따르게 된다. 따라서 생성물을 좀더 손쉽게 얻고 목질계 바이오매스의 전환율을 높이기 위해 아세톤을 첨가하여 고압 가용매 분해반응을 시도하게 되었다. 아세톤첨가의 경우 가용매 분해로 생성된 생성물은 잔존 아세톤에 용해되어 쉽게 수득할 수 있다. 아세톤은 방향족화합물이 아니기 때문에 목질계 바이오매스의 전환성분과 혼동의 여지가 적다. 리그닌의 열분해 전환율은 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 보다 떨어지지만 아세톤에 대한 리그닌의 용해성은 우수하기 때문에 아세톤을 용매로 사용함이 타당한 것으로 사료되며 더불어 초임계 유체로서의 역할도 기대 되었다.

재료 및 방법

본 실험에서 목재 분말(5.66 mm), 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스로서 사용되어진 자일란(xylan), 그리고 리그닌을 가용매 분해 및 열분해 원료로 사용하였다. 내용적이 20 ml인 소형 반응기에 원료 1.5 g과 아세톤 10 ml를, 내용적 50ml인 중형 반응기에는 원료 3.9 g과 아세톤 26 ml를 사용하였다. 원료와 아세톤이 주입된 반응기를 가열된 유동층 사역조 내에서 상하 교반시켜 반응 및 냉각 후 여과하여 액상생성물과 잔류고형물을 분리 회수하였다. 잔류고형물은 평량전 건조기에서 105°C로 24시간 건조하였다. 다음 식은 전환율 계산에 사용

된 식이다.¹⁾

$$\text{Conversion rate}(\%) = \left(1 - \frac{M_r}{M_i}\right) \times 100 \text{-----} \textcircled{1}$$

M_i = mass of initial dry woody biomass

M_r = mass of dry residue in filter paper

이 식은 고체상 잔유물을 중심으로 액체생성물과 기체생성물로의 전환율을 추정한 식이다.

결과 및 고찰

목질계 바이오매스의 구성성분인 셀룰로오스, 자일란, 리그닌의 열분해와 아세톤을 사용한 가용매 분해의 생성물은 GC, GC/MS, FTIR, UV를 사용하여 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 아세톤을 사용하여 200℃, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃에서 가용매 분해를 한 경우 목재의 전환율은 열분해와 비교하여 9.31~18.72% 증가 된 것으로 나타났으며 셀룰로오스의 전환율은 0.97~20.29%, 자일란은 3.48~4.96%, 리그닌의 경우 3.51~26.64% 전환율이 증가한 것으로 조사되었다. 셀룰로오스와 자일란의 아세톤상 가용매 분해에서는 300℃이후에도 전환율은 완만하게 증가하지만 리그닌의 경우 300℃까지는 전환율이 상승하고 이후에는 전환율이 감소하는 것으로 나타났다. 아세톤의 사용에 관계없이 셀룰로오스의 전환율 곡선은 유사한 경향을 보였으며 단지 아세톤을 첨가했을 때 각 온도별로 전환율의 일정한 증가를 나타내었다.

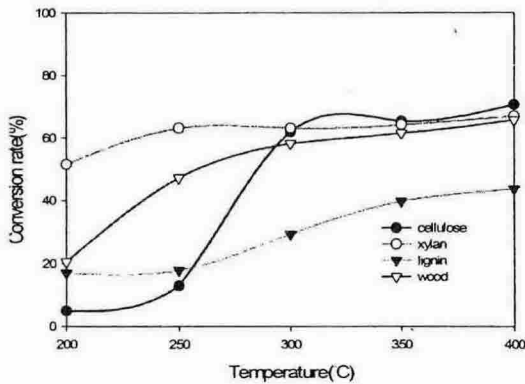


Fig. 1. Comparison of pyrolysis conversion rate from each biomass composition.

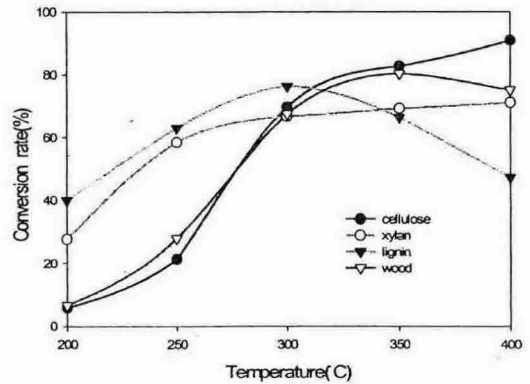


Fig. 2. Comparison of acetone-solvolytic conversion rate from each biomass composition

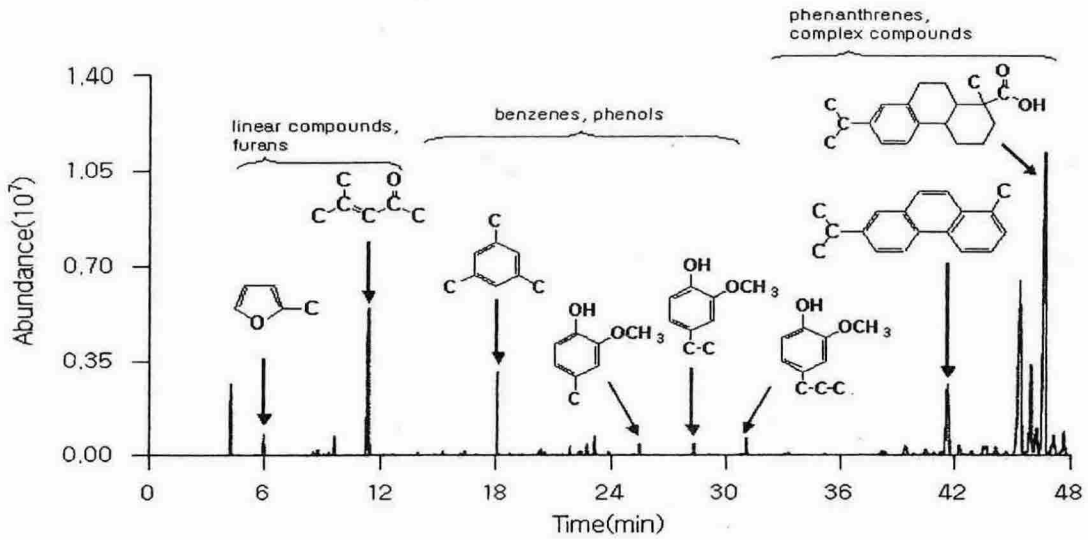


Fig. 3. GC/MS chromatogram for the products obtained wood solvolysis with acetone at 350°C

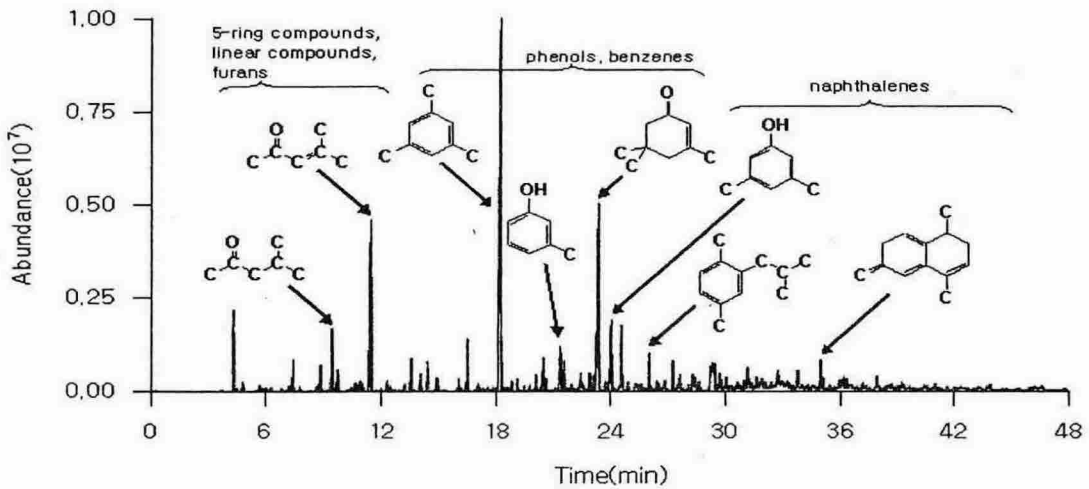


Fig. 4. GC/MS chromatogram for the products obtained wood solvolysis with acetone at 400°C

자일란의 경우 아세톤이 전환율에 미치는 영향은 적지만 200°C, 250°C에서 비교적 우수한 전환율을 나타냈다.(Fig. 1, Fig. 2.) 목재의 열분해와 아세톤상 가용매분해의 주 생성물은 methoxy phenol인 것으로 조사되었는데 이때 생성되는 페놀류의 함량은 200~400°C 범위에서 0.35~4.68%를 나타냈다. 각 성분에서 아세톤상 가용매 분해로 생성되는 페놀류의 농도는 셀룰로오스는 0.56~6.9%, 자일란은 0~5.66%, 리그닌은 10.92~31.93%로 조사되어졌다. 셀룰로오스와 자일란의 경우 아세톤상 가용매 분해에 의한 페놀류의 생성은 감소하였고, 리그닌의 경우 증가하였다. 400°C에서 목재와 그 구성성분을 열분해한 경우 아세톤 첨가에 관

계없이 메톡시기를 함유한 페놀류의 생성은 관찰되지 않았다.(Fig. 3., Fig. 4.) 이러한 현상은 350°C 이상에서 메톡시기를 분해할 정도의 충분한 에너지가 공급되는 것으로 추측할 수 있으며 메톡시기를 함유한 페놀류를 생성시키기 위해서는 350°C 이하에서 목질계 바이오매스를 가용매 분해하는 것이 적절한 것으로 사료되었다. 한편 목질계 바이오매스의 가용매 분해의 용매로 사용한 아세톤의 전환반응³⁾도 확인이 되었으며 그 생성물은 mesityl oxide와 mesitylene, isophorone 등이다.

요약

목질계 바이오매스의 아세톤상 가용매분해는 목재의 구성성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌중에 가장 전환율이 낮은 리그닌의 전환율을 증가시킴으로 전체적인 목재의 전환율의 증가에 기여하였다. 그러나 300°C 이상에서는 리그닌의 전환율이 감소하였다. 아세톤의 첨가에 관계없이 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 전환율의 변화는 온도에 의존하기 때문에 주어진 열분해 온도에 따라 생성물을 선택적으로 얻을 수 있었다. 자일란의 경우 250°C 이하에서 전환되고 셀룰로오스의 경우 250°C 이하에서는 거의 전환되지 않지만 250°C와 300°C 사이에서 급격한 전환율의 증가가 나타났다. 생성물은 주로 방향족류와 페놀류이며, 특히 리그닌의 아세톤 상 가용매 분해의 경우 300°C에서의 메톡시 페놀류가 가장 많이 얻어졌다. 400°C 이상의 반응에서는 메톡시기가 없는 methyl-, dimethyl-, trimethyl-, phenol 류가 생성되는 것으로 나타났다. 이것은 메톡시기를 제거시킬 만한 에너지가 350°C 이상에서 공급되는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Douglas C.Elliott, 1988, Relation of reaction time and temperature to Chemical composition of pyrolysis oil, Pyrolysis oil from biomass, EDJ. Soltes, Thomas A. Miline, America chemical society, chap.6, 55~65.
2. Michele heitz, Anthony Brown and Esteban Chornet, 1994, Solvent effect on liquefaction, solubilization profile canadian prototype wood, populus deltoides, in the presence of different solvent the canadian journal of chemical engineering, volume 72, 1021-1024.
3. Shengcheng Luo and L.Falconer, 1999, Acetone and Acetaldehyde Oligomerization on TiO₂ Surface, Journal of Catalysis, 185, 393-407.