

## 바이오매스 구성성분 중 리그닌의 전환에 관한 연구

윤성욱, 이병학

단국대학교 공업화학과

전화 (041) 550-3550, FAX (041) 554-4769

### Abstract

Lignin is usable as fuels and heavy oil additives if depolymerized to monomer unit, because the chemical structures are similar to high octane materials found in gasoline. In this study, the solvent-phase thermal cracking(solvolysis) of lignin was performed at the various temperature and time in a laboratory tubular reactor. Conversion yield was measured for the properties of thermal cracking and liquefaction reaction of lignin. Highest conversion yield when acetone was used as thermal cracking solvent was 55.5% at 350°C, 50minutes and highest tar generation were 260~350mg/g · lignin at 250°C, and highest conversion yield after tar removal was 76.88% at 300°C, 30minutes. Conversion yield, product compositions and amounts were determined by tar degradation yield.

### 1. 서 론

목질계 바이오매스 중 건조중량으로 18~33%, 열함량으로 30~40%(11,300 Btu/lb)<sup>1)</sup>를 차지하는 리그닌은 구조상 방향족과 산소분자가 복잡하게 결합되어 있는 무정형의 열가소성 고분자물질로 발효에 의해 에탄올로 전환시킬 수 없을 뿐만 아니라 셀룰로오스를 이용한 에탄올 생성공정의 저해제로 알려져 있으며 이의 분리 또한 용이하지 않은 것으로 알려져 있다. 이러한 리그닌은 물리화학적 처리방법에 의해 저분자 물질로의 전환이 가능하며<sup>2)</sup>, 분해·전환된 리그닌의 단량체는 가솔린에서 발견될 수 있는 고옥탄 성분물질과 화학적으로 구조가 유사하기 때문에 이를 직접 연료로 사용하거나 연료첨가제로 사용할 수 있으며<sup>1-4)</sup>, 바이오매스 전환공정에 의한 에탄올 생산 등의 대체에너지 생산기술이 경제성을 갖기 위해서도 리그닌의 전환공정에 의한 고부가가치의 화학물질 생성 및 연료로서의 이용이 반드시 고려되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 리그닌의 분해 효율을 극대화하고 전환공정에 소요되는 에너지 사용을 최소화하여 고압의 열분해를 시행하는 용매상 열분해법(solvent-phase thermal cracking or solvolysis)을 사용하여 리그닌의 액화 전환실험을 시행하였다.

### 2. 실험

리그닌의 용매상 액화실험을 위하여 크라프트 리그닌을 전처리 없이 직접 열분해·액화반응에 사용하였다. 용매로서 아세톤, n-부탄올, 테트라린, 메틸에틸케톤 및 m-크레졸 등을 사용하여 열분해를 실시하였으며 열분해 반응기로는 고온·고압에 견딜 수 있는 소형반응기를 제작하여 사용하였는데 내용적 20ml의 3/4" SUS 파이프를 사용하여 양단은 스웨즐락 캡으로 밀봉하여 개폐가 가능하도록 하여 반응온도는 250~450°C로 유동층사육조내에서 반응기가 상하운동하도록 교반(180~200 strokes/min.)하여 반응시간은 20~80분으로 최적의 분해

조건을 조사하기 위한 실험을 수행하였다. 열분해반응 후 수집된 생성물은 여과하여, 액상물질은 GC, GC/MS, FT-IR 등의 기기분석을 하기 위한 시료로 제조하였으며, 고상물질은 FT-IR에 의한 분해경향의 조사와 전환율의 측정에 이용하였다. 생성물의 성분분석을 위하여 GC/MS에 HP-1 캐필러리 컬럼(50.0m×200 $\mu$ m×0.50 $\mu$ m)을 장착하여 분석하였으며, 정량을 위하여 GC(FID)를 사용하였고 분해경향을 조사하기 위하여 FT-IR을 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

리그닌의 액화반응특성은 반응온도, 시간 및 사용한 용매에 대한 반응 후 리그닌의 전환율(중량 감소율)과 리그닌의 구조를 형성하는 결합들의 분해경향(FT-IR 분석)조사 및 생성물의 성분과 함량 변화를 관찰하여 도출하였다. Fig. 1은 아세톤을 용매로 사용하여 반응시간 20~80분, 반응온도 250~400 $^{\circ}$ C로 하여 열분해반응을 시행하였을 경우 리그닌의 전환율을 나타낸 그래프로 반응온도 250 $^{\circ}$ C에서 최저 전환율인 28.3%로부터 350 $^{\circ}$ C, 50분일 때의 최고 전환율 55.5%까지는 반응온도의 상승에 따라서 전환율 또한 상승되는 현상을 보이는 반면, 400 $^{\circ}$ C일 때는 초기 20분으로부터 반응시간의 경과에 따라 전환율이 서서히 감소하는 현상을 나타내었다. 또한 같은 온도조건에서는 반응시간의 경과에 따라 전환율이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 반응초기에 액화된 분해생성물이 고온·고압의 조건인 반응기 내부에서 재탄화되어 고형물을 생성하는 한편, 반응기의 냉각과정에서도 생성물의 재결합으로 인한 전환율의 급격한 감소현상이 발생하는 것으로 생각되었다.

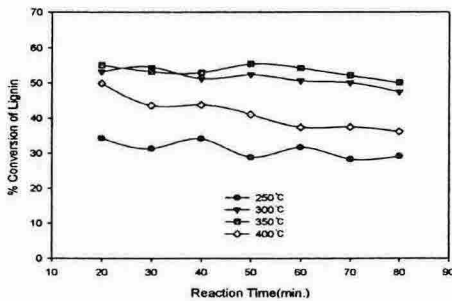


Fig. 1. Conversion yield at each reaction temperature and time from thermal cracked lignin with acetone as solvent.

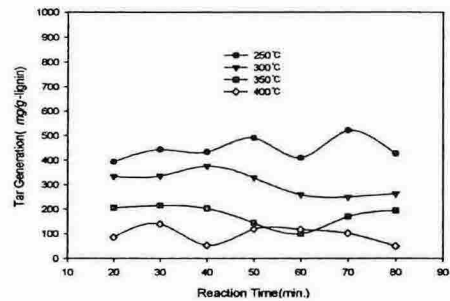


Fig. 2. Tar generation at various reaction temperature and time from thermal cracked lignin with acetone as solvent.

한편, Fig. 2에는 아세톤을 용매로 리그닌의 열분해반응시 생성되는 타르의 양을 정량하여 나타내었는데, 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 타르의 발생량은 반응온도 250 $^{\circ}$ C에서 260~350mg/g·lignin으로 가장 많았으며, 전체적으로는 반응온도의 증가에 따라서 타르의 발생량도 감소되는 것으로 나타났고, 300 $^{\circ}$ C와 400 $^{\circ}$ C의 경우에는 반응시간의 증가에 따라 타르의 발생량이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 각 반응조건에서 타르의 발생량은 리그닌의 전환율에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었는데 가장 높은 전환율을 보인 경우는 300 $^{\circ}$ C, 30분에서의 76.88%로 나타났으며 250 $^{\circ}$ C를 제외하고는 반응시간의 경과에 따라서 전환율이 서서히 감소하는 현상을 발견할 수 있었다. Fig. 3은 아세톤을 용매로 리그닌의 열분해 반응시 반응온도에 대한 각각의 반응 시간에 있어서 타르의 생성량 변화를 나타낸 그래

프로서, 타르의 생성량은 상대적으로 저온인 250°C 일 때 많았으며 반응온도의 상승에 따라 타르의 생성량이 줄어드는 것으로 나타났다.

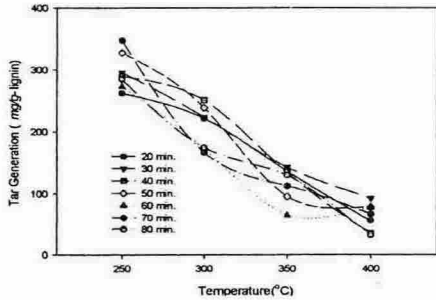


Fig. 3. The variation of tar generation at each reaction temperature and time from thermal cracked lignin with acetone as solvent.

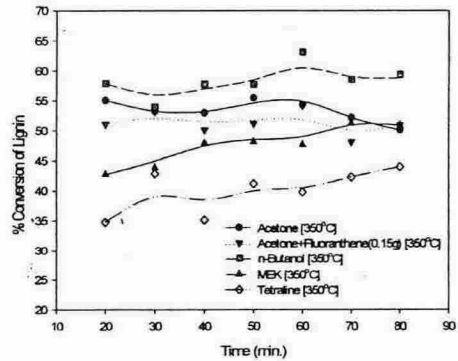


Fig. 4. Comparison between conversion yield of lignin at 350°C with various solvent.

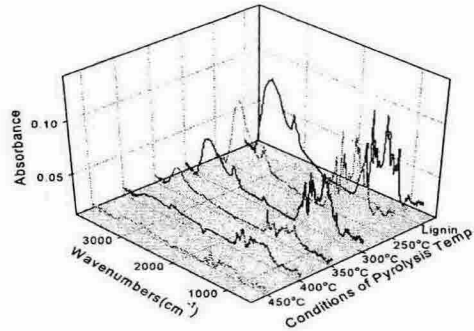


Fig. 5. FT-IR spectral changes of kraft lignin according to pyrolysis at various reaction temperature.

이러한 현상은 일차적으로 생성된 타르가 반응온도의 상승에 따라 분해되어 액상 및 기상 생성물을 만들어 내고 최종적으로 탄화물의 형태로 전환되어 나타나는 현상으로 판단되었다. Fig. 4에는 반응온도 350°C에서 여러 가지 용매에 대한 리그닌의 액화반응을 수행하였을 때의 전환율 변화를 비교하여 나타내었다. 그래프에서 알 수 있듯이 열분해 용매로 사용한 테트라린의 경우에는 아세톤과 n-부탄올의 경우와 비교하여 다른 전환율을 보이고 있는데, 반응온도에 따른 전환율의 급격한 증가와 반응시간의 증가에 따른 점진적인 전환율의 상승은 테트라린에 대한 리그닌의 불용성에 기인한 현상으로, 반응시간과 온도의 상승에 따라 반응기내의 온도와 압력의 증가에 비례하여 리그닌의 액화가 급속히 촉진되었음을 알 수 있었다. 또한 아세톤과 n-부탄올에 의한 열분해 전환율 변화 결과의 비교에서, 반응기 내부의 압력이 아세톤의 경우 약 4,000psi 이상으로 n-부탄올(2,000~3,000)보다 높음에도 불구하고 상대적으로 전환율이 낮게 나타나는 현상은 타르의 생성 및 분해에 의한 영향인 것으로 판단되었으며, n-부탄올의 경우에는 전환율은 높게 나타나지만 생성물의 분석 결과, 생성된 액상물질이 관찰되지 않았는데 이러한 원인으로서는 생성된 타르 성분이 더 이상 분해되지 않

고 타르 상태에 머물러 있음으로 나타나는 현상으로 판단되었으며, 리그닌의 열분해 액화반응시 용매로 n-부탄올은 적당하지 않은 것으로 사료되었다. 또한 MEK를 사용한 경우 반응 초기 20분에는 43% 정도의 전환율을 보이지만 반응시간의 증가에 따라 전환율이 점차 상승하여 반응시간 7·80분에는 51%의 전환율을 나타내는 것으로 조사되었다. Fig. 5는 리그닌의 열분해 후 잔류고형물을 FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 각 반응온도에 대한 분해전의 리그닌과 비교한 스펙트럼으로, 온도의 상승에 따라 리그닌의 구조를 형성하고 있는 결합이 절단되어 전체적인 피크가 감소되는 현상을 나타내었다. 스펙트럼 변화도에서 알 수 있는 바와 같이, 250℃에서는 파장 3200~3400cm<sup>-1</sup> 사이에서 보이는 OH 영역의 피크만 약간 감소하는 형태를 나타내었을 뿐 대체적으로 열분해하지 않은 리그닌의 스펙트럼 형태와 큰 차이를 보이지 않아 250℃에서는 리그닌의 열분해가 크게 일어나지 않는 것으로 보여진다. 그러나 반응온도 300℃에서는 리그닌을 구성하고 있는 결합이 서서히 끊어져서 전체적인 피크가 감소하는 현상을 나타내었으며 반응온도 350℃ 이상에서는 이러한 현상이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었고 450℃에서는 리그닌을 구성하고 있는 결합이 대부분 분해되어 소멸되는 현상을 나타내었다.

## 요 약

목질계 바이오매스의 구성성분 중 건조중량으로 약 18~33%를 차지하고있는 리그닌은, 기본적 단위물질이 가솔린의 성분물질과 화학적으로 유사한 구조를 형성하고 있기 때문에, 분해하여 저분자물질로 전환시킨다면 연료 또는 연료첨가제로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 실험실용 관형반응기를 사용하여 반응온도 250~450℃, 반응시간 20~80분의 범위에서 용매상 열분해·액화반응을 수행하였으며 리그닌의 열분해·액화반응특성을 조사하기 위하여 전환율을 측정하였는데 아세톤을 열분해 용매로 사용한 경우 가장 높은 전환율은 350℃, 50분의 55.5%로 측정되었으며, 타르의 발생량은 250℃의 경우 260~350mg/g·lignin으로 가장 높게 나타났다. 타르성분을 제거한 후 전환율을 측정한 경우 가장 높은 전환율은 300℃, 30분의 76.88%로 측정되어 열분해시 일차적으로 생성되는 타르의 분해도에 따라 전환율 값이 좌우되며 생성물의 조성과 생성량이 좌우됨을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. D. K. Johnson, H. L. Chum, *Biochemical Conversion Program Annual Review Meeting*; Golden, Colorado, D1-D15(13-15, Oct. 1987)
2. D. K. Johnson, Y. W. Rhee, F. L. Posey-Eddy, H. L. Chum, *Biochemical Conversion Program Semi-Annual Review Meeting*; Golden, Colorado; 10~12 June 1985, SERI/CP-231-2726, 53~60
3. P. W. Begeron, N. D. Hinman, *Appl. Biochem. and Biotech.*, Vol. 24/25, 15~29(1990)
4. D. K. Johnson, H. L. Chum, R. Anzick, R. M. Baldwin, *Appl. Biochem. and Biotech.*, Vol 24/25, 31~40(1990)