

셀룰로오스의 분해특성 및 연료물질 생성(III) -용매분해반응-

이종집, 이병학[†]*

공주대학교 화학공학부, *단국대학교 공업화학과

Degradation Properties and Production of Fuels from Cellulose - Solvolysis -

Jong-Jib Lee, Byung-Hak Lee[†]*

*Div. of Chemical Engineering, Kongju National University
275 Budae-Dong, Cheonan, Chungnam, 330-717*

**Dept. of Industrial Chemistry, Dankook University
San 29 Anseo-Dong, Cheonan, Chungnam, 330-714*

ABSTRACT

Cellulose, consisted of 45 wt% in wood, 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, thermochemical degradation by solvolysis reaction of cellulose such as the effect of reaction temperature, reaction time and type of solvent on conversion yield and degradation products were investigated.

It was found that the effectiveness of the solvent on the solvolysis reaction was as follows; acetone>n-butanol>tetralin. When acetone was used as a solvent, the highest cellulose conversion was observed to be 91.8% at 500°C, 40min. Combustion heating value of liquid products from thermochemical conversion processes was in the range of 7,330~7,410cal/g. The energy yield and mass yield in acetone-solvolysis of cellulose was as high as 66.8% and 37.0 g oil/100g raw material after 40min of reaction at 400°C. Various aliphatic and aromatic compounds were detected in the cellulose solvolysis products. The major components of the solvolysis products, that could be used as fuel, were mesityl oxide, mesitylene, isophorone.

주요기술용어 : Alternative Fuel(대체연료), New energy(신에너지), Cellulose(셀룰로오스), Solvolysis(용매분해반응), Biomass(바이오매스)

[†] Corresponding author : jjlee@kongju.ac.kr

1. 서 론

최근 석유가격의 급격한 폭등은 국내 소비에 너지의 97% 이상을 수입에 의존하고 있는 우리나라로서 안정적인 에너지 수급에 매우 심각한 우려를 초래하고 있다.

따라서 대체에너지 개발 등으로 에너지의 자급도를 높여야 할 필요성이 절실하다 할 것이다. 현재 가장 많은 연구가 진행되고 있는 청정 대체에너지 분야는 수소에너지와 바이오매스 분야라고 할 수 있다. 그 중에서도 바이오매스는 태양에너지에 의해 끊임없이 재생되는 무한 자원으로 바이오매스 자원 중에는 광합성에 의해 증식되는 식물이 가장 많은 양을 차지하고 있다. 따라서 농업부산물, 해양생물, 가축의 분뇨 및 유기성 생활폐수 등도 이에 해당된다.

지구상에서 한해동안 생산되는 바이오매스의 총량은 1027ton으로 석유의 전체 매장량을 상회하는 수준으로 추정되고 있다. 총 바이오매스 축적량은 약 18,410억톤으로 이 중 약 90%에 해당하는 16,500억톤이 산림생태계에 축적되어 있다. 임목의 평균 열량을 약 4,500kcal/kg으로 계산할 때 지구 전체의 산림에 고정되어 있는 전체 에너지량은 7.4×10^{18} kcal가 된다. 이는 1,049억톤으로 추정되고 있는 석유매장량의 총열량인 1.0×10^{18} kcal의 7배에 해당하는 에너지양이다¹⁾. 또한 기타 농업부산물 및 1년생 식물까지 합하면 바이오매스의 약 99%가 목질계 바이오매스(woody biomass) 자원에 해당하므로 적절한 방법을 통해 계획적인 사용을 하면 전혀 고갈될 염려가 없으며 생성과정에서 이산화탄소를 소비함으로써 온실효과를 감소시키는 이점을 갖고 있다²⁾.

바이오매스는 열분해 및 직접액화 기술에 의해 고수준의 오일성 유기화합물로의 전환이 가능한 것으로 알려지고 있다. 이로 인해 선진국에서는 고수율의 바이오 연료를 대량으로 생산하기 위한 공정 개발연구가 활발히 진행되고 있다^{3,4)}.

본 연구에서는 바이오매스의 구성 성분인 셀룰로오스에 대해 지금까지 시도되었던 열분해 연구와는 다르게 acetone과 cyclohexane 및 m-cresol 등과 같은 3 가지 용매를 사용한 용매분해법(solvolysis)을 시도하였다. 그리고 그 분해특성을 조사하여, 용매분해반응에 의한 전환 수율 및 생성물의 농도 변화 등을 검토함으로써 셀룰로오스의 열화학적 전환에 의한 연료물질이나 석유화학 원료 대체물질의 생성에 대한 가능성을 연구하였다.

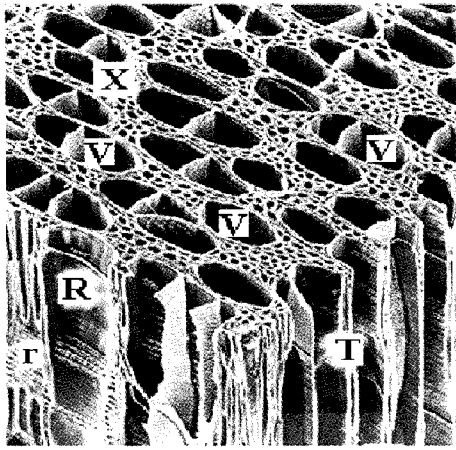
2. 셀룰로오스의 구조와 특성

목질계 바이오매스는 크게 활엽수와 침엽수 자원으로 구분할 수 있는데 활엽수는 견질목(hardwood), 침엽수는 연질목(softwood)에 해당되어 각각 목질의 구성 성분비와 구조에 있어 약간의 차이를 보인다.

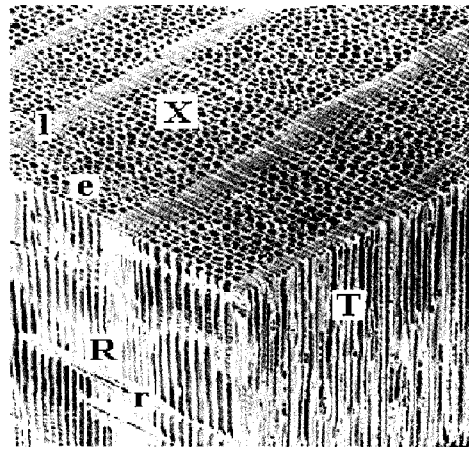
Fig. 1에는 견질목과 연질목의 미세구조를 비교할 수 있는 SEM 사진을 나타내었다. 연질목의 경우 조직 세포의 형태에 있어 견질목에 비하여 상대적으로 긴 섬유조직으로 이루어져 있으며 상당량의 헛물관(tracheids)과 유조직(parenchima) 세포가 결합된 형태의 구조를 갖는다. 이에 비하여 견질목은 높은 함량의 유조직 세포를 갖고 섬유조직은 비교적 넓은 직경의 수관 vessel)과 목질(libriform)섬유를 포함하는 형태의 구조를 갖는다^{5,6)}.

목질계 바이오매스의 주요 구성 성분은 탄수화물인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 복잡한 무정형의 페놀성 고분자물질인 리그닌이며 그 외에 수지(resin) 및 소량의 무기물과 회분(ash) 등으로 구성되어 있다.

목재에서 가장 많은 양을 차지하는 탄수화물(carbohydrates)은 6탄당(hexose)의 글루코오스(glucose)로 이 글루코오스의 고분자 결합체가 셀룰로오스이다. 연질목과 견질목을 비교하여 보면 견질목은 헤미셀룰로오스의 비율이 상대적으로 높고 연질목은 리그닌의 함량이 높지만 셀룰로오



(a) hardwood



(b) softwood

X : Cross section, R : Radial section
 T : Tangential section V : Vessel
 r : ray, e : early wood, l : late wood

Fig. 1. SEM image of wood ultrastructure⁵⁾.

스의 함량은 약 45%로 거의 같다.

셀룰로오스의 화학성분은 단지 중합도에 있어서 차이가 있을 뿐 모든 종류의 바이오매스에서 동일하다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 셀룰로오스는 β -1,4 결합의 D-glucopyranose 단위가 쇄상으로 구성된 glucan 중합체로 긴 사슬구조의 선형 고분자인데 중합도(degree of polymerization)는 목재의 경우 7,000~10,000 이고 평균분자량은 100,000 정도를 나타낸다. 셀룰로오스 사슬은 분자내부 및 분자사이에 수소결합을 하여 기계적 강도가 높은 섬유상 결정구조를 형성하는데 결정구조 내에는 화학약품의 침투가 용이하지 않기 때문에 거의 모든 종류의 용매에 대하여 불용성이다^{7,8)}.

3. 실험

3.1. 재료 및 시약

셀룰로오스는 Aldrich사의 셀룰로오스 분말(~

20 μ m)을 전처리 없이 사용하였다. 용매상 열분해 반응에 사용할 용매로 acetone과 cyclohexane 및 m-cresol를 선택하였는데 중·소형 반응기에서의 실험에서는 특급시약을 사용하였고, autoclave 반응기에서는 공업용 시약을 1차 정제 후 사용하였다.

3.2. 실험 장치

열화학적 전환반응 장치로 고온·고압에 견딜 수 있는 소형, 중형 및 autoclave형 대형반응기를 제작하여 사용하였다. 소형반응기는 내용적 20ml의 3/4" SUS pipe를, 중형반응기는 내용적 52ml의 1" SUS pipe를 각각 10cm와 15cm가 되도록 절단한 후 양끝은 swagelok cap으로 밀봉하였으며 반응물의 충전 및 생성물의 회수를 위한 개폐가 가능하도록 튜브형태로 제작하였다.

반응은 주로 소형반응기를 사용하여 실험을 시행하였고 400 $^{\circ}$ C 이상의 고온·고압반응시에는 안전을 위하여 중형반응기를 사용하였는데, 중·소

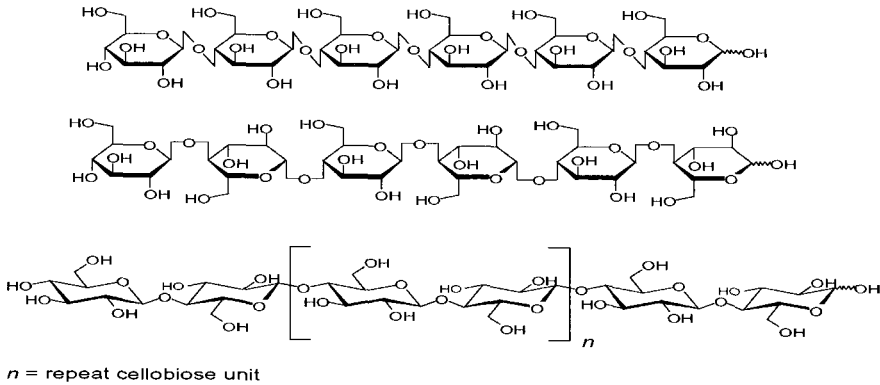


Fig. 2. Chemical structure of cellulose.

형 반응기를 사용한 실험에서는 유동층 Sand bath(Techne, SBL-2D)내에서 반응기가 상하운동 (180~200 stroke)하도록 교반하는 장치를 설계· 제작하여 사용하였다.

한편 autoclave형 반응장치는 주로 다량의 반응물을 얻기 위한 목적으로 사용하였는데, 내용적이 300ml로 자동온도조절장치, 압력조절장치, 안전장치 및 교반장치를 설치하였고, 반응기 내부의 반응상태 변화를 실시간 모니터링하고 자동조절이 가능하도록 구성하였다⁹⁾.

3.3. 실험 방법

셀룰로오스의 용매분해에 사용하기 위한 최적의 용매를 선정하기 위하여 acetone과 cyclohexane 및 m-cresol의 3가지 용매를 대상으로 조사하였다. 먼저, 셀룰로오스에 대한 용해도 시험을 시행하여, 친화성의 정도를 알아보았다. 또한 선정된 용매와 시료의 혼합비율은 예비실험을 통해 다양한 조건으로 변화시키며 시험하여 반응시 발생 압력에 따른 실험의 안전성, 액상 생성물 수득의 용이성 등을 검토하여 가장 적절하다고 판단된 시료와 용매의 혼합비 1 : 7로 실험을 진행하였다. 용매분해반응은 반응온도 200~500℃의 범위에서 50℃ 간격으로 변화시켰고, 반응시간은 20~60분 범위에서 10분 간격으로 시행하였다. 반응이 완료된

후에는 반응기를 곧바로 얼음물에 넣어 약 20분간 냉각시킨 후 개봉하였다. 액상생성물은 그대로 시료병에 담고, 고상잔류물은 아세톤과 증류수로 수회 세척한 후 건조기에서 24시간 건조한 후 시료병에 담아 냉장장치에서 4℃로 보관하였다.

3.4. 분석

3.4.1. 전환율 측정

셀룰로오스의 전환율은 반응전의 원료셀룰로오스의 중량과 반응 후 잔류된 고형물질의 중량 차

$$\text{전환율}(\%) = (1 -$$

$$\frac{\text{잔류 고형물질의 건조중량}}{\text{원료 셀룰로오스의 건조중량}}) \times 100$$

이로부터 다음 식을 사용하여 계산하였다.

3.4.2. 성분분석

셀룰로오스의 용해도 및 생성물의 흡광도 측정을 위해 UV-Visible spectrophotometer (Hitachi U-2000)를 사용하였다. 용해도 측정은 포화용액을 제조 후 여과한 다음 190~1100nm의 영역에서 분석하였다.

Table 1. Chemical properties of utilized solvents¹⁰⁾.

name	Boiling Point(°C)	Flash Point(°C)	Critical Temp.(°C)	Critical Press. (Kg/cm ²)	Solubility (for cellulose)
Acetone	56.2	17.0	234.9	47.94	soluble
cyclohexane	81.4	20	280.2	41.54	slightly soluble
m-cresol	202.2	86	432.6	46.49	very soluble

셀룰로오스 원료물질의 용매 분해반응에 의한 결합의 절단 및 분해 경향 등을 조사하기 위하여 FT-IR(Bio-Rad, FTS 135)을 사용하여 분석하였다. 액상의 시료는 KBr window를 사용하였고 고상 시료는 KBr 분말을 사용한 펠렛을 제조하여 측정영역 400~4000cm⁻¹에서 분석하였다.

또한 용매분해반응에 의해 생성된 액상 및 기상생성물의 성분분석을 위하여 GC/MS(Agilent, G1530A)에 HP-1 및 HP-PLOT Q 캐필러리 컬럼을 장착하여 헬륨을 캐리어 가스로 오븐온도를 초기 40°C에서 5°C/min의 속도로 상승시켜 280°C까지 체류시간 48분으로 하여 분석하였다. 한편 주 생성물질, 용매 및 특정물질의 정량을 위해서는 GC/MS를 통하여 확인된 성분 물질을 GC(Younglin M600D)에서 표준시료를 사용한 검량선을 작성하여 분석하였다.

3.4.3 발열량 측정 및 에너지 수율 계산

생성된 액상 생성물이 연료로 사용 가능한지 확인하기 위하여 PARR 1261 Calorimeter를 사용하여 KSM 2057법에 의해 고 발열량(Higher Heating Value, HHV)을 측정하였다.

또한 측정된 고발열량을 이용하여 열화학적 전환반응을 통해 생성된 액상물질에 대한 에너지 수율을 다음 식에 따라 계산하였다.

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

4. 결과 및 고찰

4.1. 열분해 용매의 선정

셀룰로오스의 용매분해에 사용한 유기용매로는 적당한 용해력과 고온·고압에서의 반응안정성 및 유해물질 생성 여부와 바이오메스 분해효율 상승의 목적에 부합되는지 등을 고려하여 선정하였다. Table 1에서 나타낸 바와 같이 셀룰로오스에 대한 용해력과 임계온도 및 비점의 영역에 따라 acetone과 cyclohexane 및 m-cresol을 선택하였다. 각 용매의 물성을 Table 1에 종합하였다.

4.2. 용매분해 반응에 대한셀룰로오스의 전환율

셀룰로오스를 용매로 분해할 경우 적절한 용매의 선택이 전체의 분해효율을 좌우할 것으로 판단하였으며¹¹⁾ 그에 따라 우선적으로 용매분해에 의한 셀룰로오스의 전환율을 조사하였다.

Fig. 3은 acetone과 cyclohexane 및 m-cresol 등 3가지 용매를 사용하여 반응온도 200~500°C, 반응시간 40분에서 소형반응기에서 열분해반응을 시행하였을 경우, 반응온도에 대한 셀룰로오스의 전환율을 나타낸 것이다.

먼저 acetone을 사용한 용매상 열분해 반응을 보면 초기 200°C에서는 5.9%의 전환율을 나타낸 후 250°C의 21.3%로 증가되었고 250~300°C에서는 급격한 전환율의 상승을 나타내어 반응온도 300°C의 69.6%에 이르렀다. 이러한 현상은 셀룰로오스를 구성하고 있는 주 결합 사슬인 β-1,4-

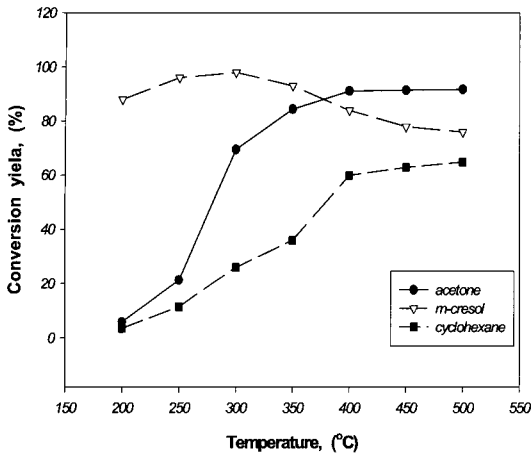


Fig. 3. Effect of solvent and reaction temperature on conversion yield in solvolysis of cellulose. (Reaction time : 40min)

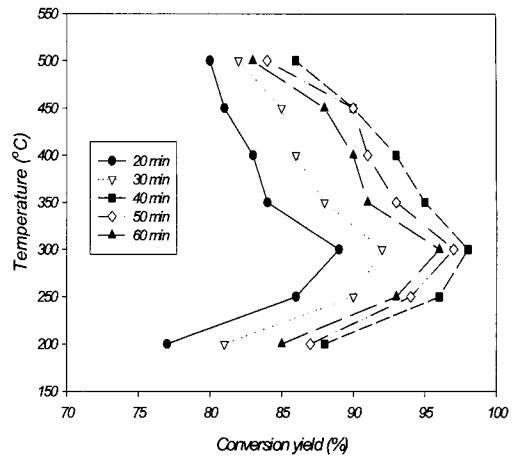


Fig. 4. Conversion yield vs. reaction temperature with different reaction time in solvolysis of cellulose by using m-cresol.

linkage가 반응온도 250~300°C의 온도 범위에서 분해되어 나타나는 현상이라고 판단되었다.

계속적인 반응온도의 상승에 따라 400°C까지 전환율이 완만하게 상승하여 91.2%에 이르렀으나 450°C이상에서는 전환율의 증가가 크게 둔화되어 500°C에서도 91.8%의 전환율을 나타내었다.

m-cresol을 용매로 사용한 경우는, 3가지 용제 중에서 가장 전환율이 좋으며 300°C에서 98.1%의 최고전환율을 나타내었다. 이후 온도가 증가함에 따라 전환율이 조금씩 감소하여 500°C에서는 86%의 전환율을 보이는 것으로 확인되었다. m-cresol을 사용한 경우의 전환율 곡선은 낮은 온도에서 더욱 높은 전환율을 나타내고 반응온도의 증가에 따라 서서히 전환율이 감소되는 현상을 나타내어, 셀룰로오스에 대한 높은 용해도가 전환율에 영향을 준 것으로 판단되었다.

cyclohexane을 사용한 경우에는 acetone과 같이 온도가 높아질수록 전환율이 계속 증가하는 현상을 보였다. 그러나 반응온도가 500°C가 되어도 셀룰로오스에 대한 전환율이 65.4%에 지나지 않으므로 전환율을 90% 이상으로 높이기 위해서는 계속적인 반응온도의 상승이 필요하기 때문에

에너지의 효율적 측면에서 볼 때 acetone 보다 바람직하지 않은 용매인 것으로 판단되어 사용하지 않기로 하였다.

Fig. 4에는 m-cresol을 용매로 사용하여 반응온도 250~500°C의 범위에서 반응시간을 각각의 반응온도에서 20~60분으로 변화시켰을 때 셀룰로오스의 전환율 변화그래프를 나타낸다. 그래프를 통하여 알 수 있는 바와 같이 m-cresol을 용매로 사용한 경우 상대적으로 저온에서 높은 전환율을 나타내었다. 반응온도가 상승함에 따라 250~300°C까지는 서서히 전환율이 증가하는 경향을 나타내어 300°C, 40분의 반응에서 최고전환율인 98.1%를 나타낸 이후 350~500°C에서는 급격한 감소 현상을 보여 500°C, 60분의 반응에서는 76%를 나타내었다.

이러한 현상으로 미루어 볼 때 m-cresol을 사용한 셀룰로오스의 용매열분해의 경우, 상대적으로 낮은 온도에서 높은 전환율을 보인 것은 m-cresol에 대한 셀룰로오스의 높은 용해도에 의해 발생된 현상으로 여과법에 의해 생성물을 단순히 액상 생성물과 고형잔류물로 분리시키는 방법에 따라, 용매에 용해되어 있던 물질이 액상 생

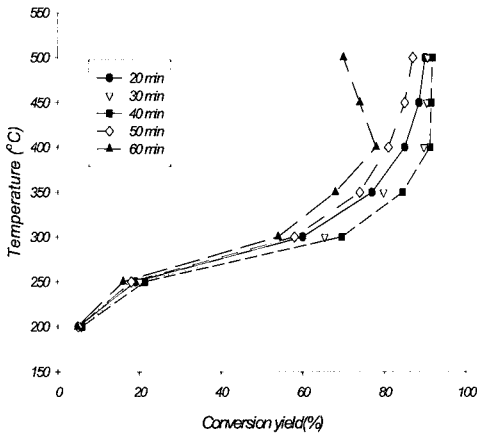


Fig. 5. Conversion yield vs. reaction temperature with different reaction time in solvolysis of cellulose by using acetone.

성물로 취급된 결과인 것으로 보였다.

반응온도의 증가에 따라 전환율이 감소되는 현상이 발생하는 것은 용매에 용해되어 있던 셀룰로오스가 반응온도가 증가함에 따라 실제적으로 분해를 일으키고 탄화된 고형물을 다량 생성시켜 나타난 현상인 것으로 판단되었다. 따라서 m-cresol을 용매로 사용한 경우 셀룰로오스에 대한 m-cresol의 높은 용해력은 셀룰로오스의 분해효율에 그다지 큰 영향을 미치지 못하였다. 실제적으로 셀룰로오스가 분해를 일으키는 현상은 반응온도 400°C 이상에서 활발하게 진행되는 것으로 판단되었다. 이 경우 400°C 이상의 고온에서 일어나는 분해는 오히려 acetone 보다 전환율 낮았기 때문에 에너지 효율을 고려할 때 바람직하지 않은 것으로 사료되었다.

Fig. 5에는 acetone을 용매로 사용하여 반응온도 200~500°C 구간에서 반응시간을 20~60분으로 하여 50°C 간격으로 셀룰로오스의 열분해 반응을 시행한 경우 반응시간에 대한 전환율 변화 그래프를 나타내었다. 셀룰로오스에 대한 전환율은 반응온도에 관계없이 공통적으로 반응시간이 40분일 때 가장 높게 나타났다. 전체적으로 볼 때 반응시간에 대한 전환율 값의 편차가 크지 않았

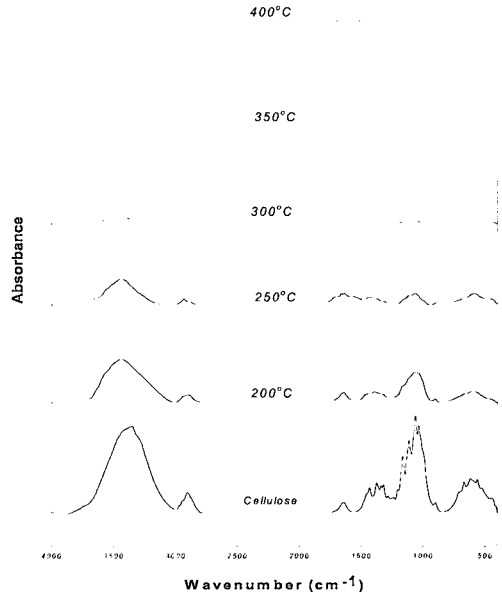


Fig. 6. FT-IR spectrum of solid residue remained after acetone-solvolytic reaction of cellulose at various temperature (Reaction time : 40min)

지만 400°C 이상의 반응에서는 같은 반응온도에서도 반응시간이 증가하게 되면 전환율의 증가가 크게 둔화되는 현상을 보이는 것으로 나타났다. 가장 높은 전환율을 보인 반응조건은 500°C, 40분에서의 91.8%이며 반응시간이 증가함에 따라 전환율이 서서히 감소되어 60분에 이르러서는 67.9%까지 감소되는 현상을 보였다.

이와 같은 결과로부터 셀룰로오스에 대한 용매 분해 반응의 용매로는 셀룰로오스가 실제적으로 분해를 일으키는 400°C 이상의 반응온도에서 전환율이 높은 acetone을 사용하는 것이 효과적으로 판단되었다. 그리고 acetone을 사용하는 경우에는 비록 500°C, 40분의 반응에서 최고전환율인 91.8%를 얻었다고 하더라도 이보다 낮은 온도에서의 반응조건인 400, 40분의 반응에서 500°C, 40분의 반응 결과와 비슷한 91.2%의 전환율을 이끌어 낼 수 있는 것으로 확인되었기 때문에, 이 반

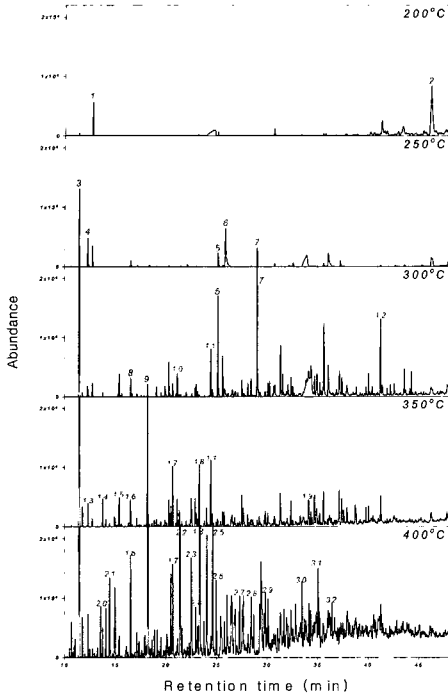


Fig. 7. The comparison of GC chromatogram for acetone-solvolytic liquid products from cellulose.

응조건이 에너지 효율적 측면에서도 바람직한 반응조건일 것으로 예상되었다.

4.3. FT-IR 분석에 의한 셀룰로오스의 분해 특성

acetone을 사용하여 셀룰로오스를 250~400°C로 용매분해한 경우 반응온도의 증가에 따른 셀룰로오스의 분해 경향을 조사하기 위하여 분석한 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 스펙트럼의 피크가 낮아지게 되어 셀룰로오스의 구조를 이루는 결합의 세기가 감소되는 현상이 뚜렷해지는 경향을 보여주었다.

먼저 분해되지 않은 셀룰로오스는 3400~3200cm⁻¹ 대에 넓은 OH stretch band와 2920cm⁻¹ 대에 보이는 알칸류의 비대칭 CH band, 그리고 1210~1000cm⁻¹에 나타나는 1차 및 2차 알콜의 C-O band와 3차 알콜의 OH band 등의 스펙트럼

구조를 갖는데, Fig. 4에 나타난 결과를 보면 acetone을 사용한 셀룰로오스의 용매상 열분해 반응에서는 반응온도 300°C에 이르게 되면 셀룰로오스를 구성하는 대부분의 결합이 급격하게 소멸되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 셀룰로오스의 전환을 변화에서 나타난 결과와 일치되는 현상을 확인시켜 주었다.

또한 반응온도 350°C 이상이 되면 2935cm⁻¹의 메톡시기의 CH bond와 3400~3200cm⁻¹의 O-H stretch 등 셀룰로오스를 구성하는 거의 모든 결합이 대부분 분해·소멸됨을 확인할 수 있었다.

4.5. 분해 생성물의 성분 분석

셀룰로오스의 열화학적 전환반응에 의한 액상의 생성물을 GC/MS 및 GC를 사용하여 분석하였는데, Fig. 7에는 반응온도 200~400°C의 범위에서 50°C 간격으로 반응시간 40분일 때 acetone을 사용한 용매상 열분해반응에 의해 셀룰로오스의 분해로 생성된 액상 생성물에 대한 GC 크로마토그램을 반응온도별로 비교할 수 있도록 나타내었으며 확인된 주요 생성물을 Table 2에 명시하였다.

그림을 보면 반응온도 200°C에서는 셀룰로오스의 분해에 의해 생성된 물질이 거의 없음을 알 수 있는데, 체류시간 12.7분대의 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (diacetone alcohol)은 용매상 열분해 공정에서 사용된 acetone의 열화학적 반응에 의해 생성된 부산물인 것으로 확인되었다. 체류시간 40분 이상에서는 셀룰로오스 고분자의 사슬이 부분적으로 해중합된 높은 분자량의 중간 생성물이 GC 검출기에 감지된 것으로 판단되는 베이스라인의 상승이 나타났다.

또한 250°C의 경우 체류시간 11.4분에 검출된 mesityl oxide (4-methyl-3-penten-2-one) 역시 acetone에 의한 부생성물로 확인되었으나 3-furaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde 등은 반응기 내부에 알칼리성 물질의 존재에 의한 β-glucosan 생성이 저해를 받게 되어 생성된 퓨란유

Table 2. The main products from acetone- solvolysis of cellulose.

peak No.	Products
1	4 hydroxy 4 methyl 2 pentanone
2	2,6,10,15,19,23 hexamethyl 2,6,10,14,18,22, tetracosahexanene
3	4 methyl 3 penten 2 one
4	3 furaldehyde
5	1 (3 hydroxyphenyl) ethanone
6	5 (hydroxymethyl) 2 furancarboxaldehyde
7	4 hydroxy 3 methylacetophenone
8	Furaneol[2,5 dimethyl 3(2H) furanone]
9	C3 benzene
10	1 (2 furyl) butan 3 one
11	4 (5 methyl 2 furanyl) 2 butanone
12	3,α. methyl 5,β,H 6,β. isopropyl 9 octalen
13	2 one
14	1 methyl 1,3 cyclohexadiene
15	3,4,4 trimethyl 2 cyclopenten 1 one
16	2,5 hexanedione
17	4 acetyl 1,3 dimethylpyrazole
18	3 methyl 2 cyclohexen 1 one
19	3,5,5 trimethyl 2 cyclohexen 1 one
20	2 (1,1 dimethylethyl) phenol
21	5 methyl 2 hexanone
22	1,2 dimethylbenzene
23	3 methyl phenol
24	3,5 dimethyl 2 cyclohexen 1 one
25	4 ethyl 1,3 benzenediol
26	3,5 dimethylphenol
27	1 (2 methylphenol) ethanone
28	1 (2,5 dimethylphenol) ethanone
29	1 (2,4 dimethylphenol) ethanone
30	2,4,7 trimethylbenzofuran
31	1,2,4 trimethyl 5 (1 methylethyl) benzene
32	1,2 dihydro 2,5,8 tromethyl naphthalene 2,4,6 trimethylazulene

도체인 것으로 판단되었다¹⁰⁾.

반응온도 300°C에서는 보다 많은 종류의 생성물들이 검출되었는데, 반응온도의 증가에 따른 acetone 부산물(peak No. 3, 9)의 농도 또한 증가되었을 뿐만 아니라 1차 분해생성물의 고리화반응 및 알놀축합반응에 의한 benzene류, phenol류 등의 방향족화합물(peak No. 5, 7, 9)이 생성됨을 확인할 수 있었다. 반응온도가 350°C에 이르게 되면, 300°C에서 생성이 확인되었던 4-hydroxy

-3-methylacetophenone (peak No.7) 등과 같은 비교적 높은 분자량의 화합물들이 재차 분해되어 소멸 또는 농도가 감소되었음을 확인할 수 있었으며, 저분자량의 고리화합물 및 케톤류(peak No. 13~15, 17, 18)가 다량 검출되었다. 가장 높은 반응온도인 400°C에서의 생성물은 상당히 많은 종류와 높은 농도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었는데 많은 종류의 페놀화합물, 고리화합물 및 케톤류가 상당수 검출되었으며, 축합고리화합물인 benzofuran류, naphthalene류 및 azulene 등이 생성되었음을 확인하였다.

한편 액상 생성물의 분석 결과 셀룰로오스의 주된 분해 생성물로 알려져 있는 β-glucosan의 생성은 GC/MS 분석을 통하여 감지되지 않았는데 앞서 언급한 바와 같이 β-glucosan은 셀룰로오스 분해반응의 과정 중 반응기 내부에 존재하는 알칼리성 물질에 영향을 받게 되어 furan유도체로 전환되는 것으로 생각되었다⁹⁾. 또한 비교적 많은 종류의 phenol류가 생성됨을 알 수 있었다. 이는 반응온도의 증가와 동시에 발생된 프리라디칼의 공격에 의해 셀룰로오스의 주요 결합인 β-1,4 linkage가 파괴됨과 동시에 프리라디칼의 연쇄적인 반응에 의해 분해반응, 고리화반응 및 축합반응이 개시되어 다양한 종류의 방향족화합물이 생성 가능할 뿐만 아니라, 용매상 열분해의 경우에는 알놀축합반응도 함께 진행되어 축합고리화합물의 생성량이 더욱 증가되는 것으로 판단되었다.

4.6. 생성물의 연료 타당성 검토

acetone을 사용한 용매분해반응에 의해 400 ~ 500°C, 40min의 조건에서 제조한 셀룰로오스 시료 3종 대하여 고발열량 측정장치를 사용하여 KSM 2057법에 의해 열량을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 또한 측정된 생성물의 연소열량과 질량수율을 이용하여 계산한 에너지 수율도 Fig. 9에 표시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 고발열량은 acetone을 사용한 용매분해반응

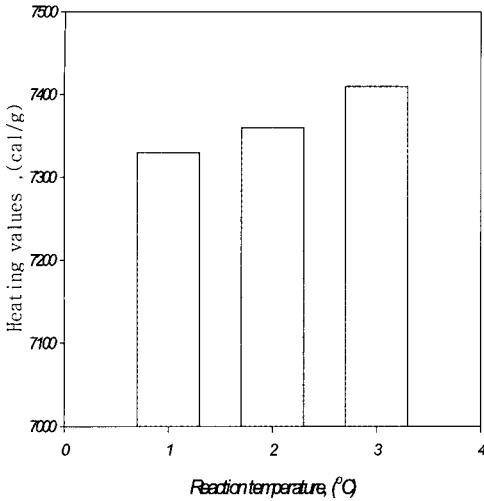


Fig. 8. Heating values of liquid products for reaction temperature.(reaction time : 40 min)

에 의해 생성된 오일의 열량이 반응온도가 높아질수록 7,330~7,410 cal/g로 증가하지만, 수득될 수 있는 생성물의 양은 반응온도의 증가에 따라 37.0~35.4 g oil/100g raw material로 서서히 감소되는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 400°C 이상에서 분해반응이 활발하게 진행되어 생성물 수와 농도가 증가되는 것에 의해 나타나는 현상이며 특히 acetone에 의한 부생성물인 mesityl oxide, mesitylene, isophorone 등이 다량 생성되어 연소열량이 증가하는 것으로 판단되었다.

반응조건 400~500°C, 40min에서 셀룰로오스의 용매분해반응에 의해 생성된 시료들의 발열량은 셀룰로오스의 발열량 4062.1 cal/g¹¹⁾에 비해 현저하게 증가한 7,330~7,410 cal/g로 나타났는데, 이 결과는 시판 가솔린(13,120 cal/g)과 경유(11,650 cal/g)의 약 55.9~63.6% 수준에 달하며 현재 바이오 연료로 주목받고 있는 무수에탄올(7,540 cal/g)과 비교해 보면 97.2~98.3%로 거의 비슷한 수준으로 나타나 앞으로 연료 및 연료 첨가제로서 효용가치가 높을 것으로 판단되었다¹²⁾.

한편 Fig. 9에서 액상 생성물질의 질량수율과 에너지 수율을 보면 400°C일 때가 37.0 g oil/100g

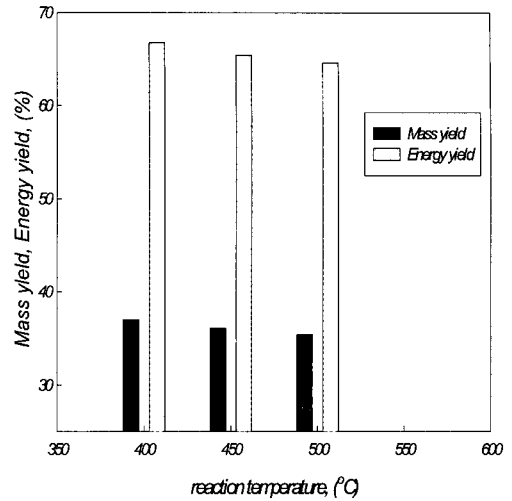


Fig. 9. Mass yield of liquid products for reaction temperature. (reaction time : 40 min)

raw material과 66.8%로 450°C와 500°C에 비해 약간 높은 것으로 나타났다. 이것은 반응온도 400°C보다 450°C와 500°C일 때가 연소열량 값은 다소 높지만 질량수율과 에너지 수율은 오히려 낮은 것을 의미하고 있기 때문에 종합적으로 판단해보면 셀룰로오스의 용매반응에 의한 액상물질의 생성에 있어서 보다 효과적인 반응조건은 400°C, 40분인 것으로 생각되었다.

5. 결 론

용매분해반응에 의한 셀룰로오스의 분해특성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 셀룰로오스의 용매분해 반응시 용매로 acetone를 사용하는 것이 비교적 낮은 온도에서 m-cresol, cyclohexane 보다 상대적으로 높은 전환율을 얻을 수 있으며 에너지 생성의 효율적 측면과 분해효율 면에서 우수하였다.

2. acetone을 사용한 셀룰로오스의 용매분해반응의 최적조건은 반응온도 400°C, 반응시간 40분이었으며 이 때 액상 생성물 수득율은 37.0g

oil/100g raw material, 연소열량 7,330cal/g, 에너지 수율 66.8%이었다.

3. 200~400℃의 반응온도대에서 acetone의 aldol 축합반응에 의해 mesityl oxide, mesitylenc, isophorone 등과 같은 물질이 생성되어 고옥탄의 함산소 연료 또는 연료첨가제로 사용 가능함을 알았으며, 액상 생성물의 연료가치를 보다 향상시키기 위해서는 phenol류의 생성을 억제시킬 필요가 있었다.

4. 액상 생성물의 연소열량 측정 결과, 생성된 오일의 열량이 7,330~7,410 cal/g인 것으로 나타나 시판 가솔린, 등유 및 경유의 55.9~63.6% 수준이었으며 에탄올과 비교하여 비슷한 수준으로 나타나 연료 및 연료 첨가제로서 사용 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

- 1) 황병호, 구자운 등, 목질바이오매스, 선진문화사, 1998.
- 2) E. Poitrat, and G. Gosse, "Liquid fuels in France ; Experiments and commercial application", Proc. of Euro. Energy Crop Conference, Enschede, Netherland, 1996.
- 3) R. W. Thring, and J. Breau, "Hydrocracking of Solvolysis Lignin in Batch Reactor" Fuel, No. 75, Vol. 7, 1996, pp. 795 ~ 800.
- 4) T. B. Reed, " The Combustion, Pyrolysis, Gasification and Lquefaction of Biomass", Energy

- from Biomass; 1st E. C. Conference, Vol. 11, 1980, pp. 496~508.
- 5) Wheeler, "General Characteristics of Wood", Dept. of Wood and Paper Sci., North Carolina State Univ. (Internet website address ; <http://courses.ncsu.edu/classes/wps202002/intro/wood.html>)
- 6) R. P. Overend et al, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- 7) Donald L. Klass, and George H. Emert, Fuels from Biomass and Waste, Ahn Arbor Science Publisher, inc., 1982.
- 8) Irving S. Goldstein, Organic Chemicals from Biomass, CRC Press, Inc., 1983.
- 9) 이종집, 이병학, "셀룰로오스의 분해특성 및 연료물질 생성(I), 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 4, 2004, pp. 333~340.
- 10) D. K. Johnson, et al, "Liquid Fuels From Lignins", Biochemical Conversion Program Semi-Annual Review Meeting ; Colorado ; 10-20 June 1985, SERI/CP-231-2726, 53-60, pp. 322~335.
- 11) S. Goldstein, Organic Chemicals from Biomass, CRC Press , 1983.
- 12) A. Demirbas, "Calculation of Higher Heating Values of Biomass Fuels", Fuel, Vol. 76, No. 5, 1997, pp. 431~434.