

초임계수를 이용한 목질바이오매스의 당화 가능성

최준원¹⁾, 임현진²⁾, 한규성³⁾, 최돈하⁴⁾

Saccharification of lignocellulosics by Supercritical Water

Joon-Weon Choi¹⁾, Hyun-Jin Lim²⁾, Gye-Sung Han³⁾, Don-Ha Choi⁴⁾

Key words : supercritical water(초임계수), saccharification(당화), lignocellulosics(목질 바이오매스), 현사시나무(*Populus alba* × *glandulosa*), 글루코오스(glucose), high performance anionic exchange chromatography(음이온교환크로마토그래프)

Abstract : 아임계 및 초임계수에 의한 목질바이오매스의 당화특성을 분석하기 위하여 분해공정 동안 압력을 23MPa(물의 임계압력)로 고정하고 물의 아임계 온도(325℃, 350℃)와 초임계 온도(380℃, 400℃, 425℃)에서 현사시나무 목분을 각각 60초 동안 처리하였다. 생성된 현사시나무의 분해산물에는 액상과 고형분의 분해산물이 섞여 있었다. 각 처리조건에 따른 목질바이오매스의 분해율은 온도가 상승함에 따라 증가하였으며 초임계 온도인 425℃에서 최고 83.1%의 분해율을 나타냈다. 아임계 및 초임계수에 의해서 생성된 단당류는 고성능 음이온 교환 크로마토그래프(HPAEC)를 이용하여 분석하였다. 목질바이오매스의 초임계수 분해과정에서 처리 온도가 높아지면서 단당류 수율은 증가하는 경향을 보였으며, 425℃에서 가장 높은 7.3%의 단당류 수율을 나타내었다. 아임계 온도 범위에서는 현사시나무의 섬유소 성분 중에서 자일란이 우선적으로 분해되어 자일로스의 생성비율이 비교적 높았으며, 처리온도가 높아지면서 셀룰로오스의 분해에 의한 글루코오스 생성율이 급격히 상승하였다. 이렇게 생성된 단당류 성분들은 고온의 반응조건하에서 열분해 반응에 의해서 더욱 분해되어 푸란계 화합물로 변형되었다.

1. 서 론

목질계 바이오매스는 양적으로 매우 풍부하고 재생 가능하며 지구 온실가스에 영향을 미치지 않는 장점을 지니고 있어서 환경오염의 주원인인 석탄이나 원유 등 화석자원을 대체할 수 있는 미래의 청정에너지 자원으로 부각되고 있다. 목질바이오매스는 예로부터 장작 형태로 직접 연소에 의해서 에너지를 획득하는 매우 친근한 연료로 사용되어 왔다. 최근 들어 이러한 목질바이오매스는 간단한 가공공정을 통해 목재칩(wood chip)이나 펠릿(pellet) 등으로 제품화되어 열병합발전소나 가정용 난방장치 연료로 공급되고 있다. 목질바이오매스의 또 다른 형태의 에너지 전환기술로서 목재의 주성분인 셀룰로오스를 글루코오스로 당화한 후에 에탄올 생산에 이용하는 기술을 들 수 있다. 이러한 목질바이오매스의 당화에는 산가수분해법과 효소가수분해법을 들 수 있는데(Chang et. al. 2000, Parisi 1989), 산가수분해법은 산에 의한 반응기 부식, 산 회수의 어려움이 치명적인 단점으로 지적되었으며, 효소가수분해의 경우에는 공정 효율 및 경제성 등에서 문제점이 도출되어 이

러한 고전적인 방법을 대체할 수 있는 새로운 기술개발에 관심을 가지게 되었다(Goldstein 1980).

초임계 유체란 각각의 유체가 고유하게 지니고 있는 임계온도와 임계압력을 넘어선 상태의 유체를 말한다. 이러한 상태에서는 각 유체가 상온/상압에서 나타내는 특성과는 달리 새로운 특성을 나타내는데, 물의 경우에는 초임계상태에 도달하면 물의 특성은 사라지고 산과 같이 작용하여 목질바이오매스를 산가수분해하는 효과를 나타내며, 초임계수 반응 후 다시 상온/상압상태로 되돌아오면 이러한 산의 특성은 사라진다. 목질바이오

1) 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과

e-mail: francis04@foa.go.kr

Tel: (02)961-2743 Fax: (02)961-2769

2) 충북대학교 목재·종이과학과

e-mail: jin_029@hanmail.net

Tel: (02)961-2743 Fax: (02)961-2769

3) 충북대학교 목재·종이과학과

e-mail: wood@chungbuk.ac.kr

Tel: (043)261-2807 Fax: (043)273-2241

4) 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과

e-mail: cdonha@foa.go.kr

Tel: (02)961-2741 Fax: (02)961-2769

매스의 초임계수 분해반응은 매우 짧은 시간 동안 진행되며, 물을 분해매체로 이용하기 때문에 위에서 언급한 당화공정의 단점을 동시에 해결할 수 있는 특성을 지니고 있다. 최근에 이러한 초임계수 공정의 특성을 목질계 바이오매스의 당화분야에 적용하려는 연구에 많은 관심이 모아지고 있다 (Ehara et al. 2005, Ehara and Kawamoto. 2002, Ishikawa et al. 2001).

따라서 본 연구의 목적은 초임계 유체를 이용한 목질바이오매스의 효과적인 당화 공정개발에 있다. 분해매체로는 물을 사용하였으며, 현사시나무 목분을 물의 아임계 및 초임계 온도범위에서 처리하여 주요 성분들의 분해특성을 비교하였으며, 각 처리 조건별로 생성되는 단당류 및 저분자량 분해산물을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

공시재료는 현사시나무 (*Populus alba* × *glandulosa*)를 사용하였으며, 경기도 용인군 국립산림과학원 포플라 시험림에서 채취한 후에 목부부분을 칩 상으로 분쇄하여 상온에서 건조시켰다. 기건 상태의 칩은 초임계수 분해실험에 적합하도록 Planetary mono mill을 이용하여 분쇄한 후에 60 mesh 표준채로 걸러서 통과한 분말을 사용하였다. 최종적으로 실험에 사용한 현사시목분의 함수율은 약 10%로 측정되었다.

2.2. 초임계수 분해장치

초임계수 분해장치의 모식도는 Fig. 1에 제시하였다. 초임계장치는 시료탱크, 펌프, 히터(pre-heater와 line heater), 주 반응기(reactor)와 열교환기(heat exchanger)로 구성되어 있다. 안전장치로 두 개의 안전밸브(relief valve)를 각각 pre-heater 앞과 주 반응기 뒤에 설치하였다. 초임계수 분해 실험은 온도와 압력을 물의 초임계 조건까지 상승시킨 후, 시료를 증류수(20g/1L)와 혼합하고, 이어 펌프를 이용하여 초임계수 분해장치의 반응기(용량: 100ml)로 흘려주었다.

본 실험에서는 물의 초임계 압력인 23 MPa로 고정한 상태에서 아임계 온도 (325°C와 350°C)와 초임계 온도 (380°C, 400°C, 425°C)에서 각각 60 초 동안 실시하였다(Fig. 2). 현사시나무 목분은 증류수(10 g/500 ml)와 혼합된 슬러리 상을 사용하였으며 시료탱크에서 시료가 가라앉지 않도록 공기를 주입하여 교반해 주었다. 본 실험장치는 분해매체인 증류수를 공급하는 펌프와 슬러리 상태의 시료를 주입하는 펌프를 분리한 dual pump system을 사용하였다. 증류수는 미리 초임계 온도

로 예열된 preheater를 거쳐 반응기로 주입되었다. 슬러리 상태의 시료는 바로 반응기에 주입되어 preheater를 거친 증류수와 혼합되도록 하였다.

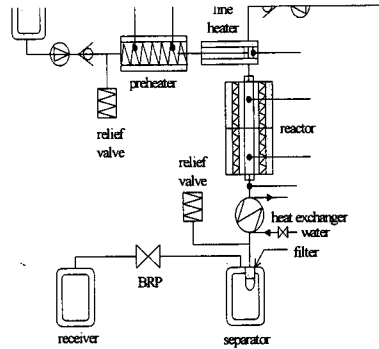


Fig. 1 Schematic diagram for flow type supercritical water system.

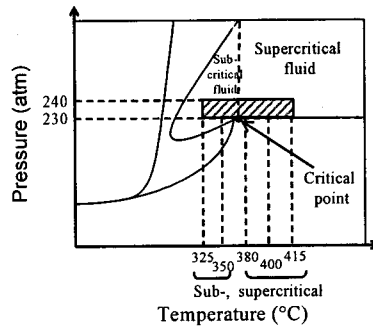


Fig. 2. Experimental scheme of sub- and supercritical treatments of poplar wood (*Populus alba* × *glandulosa*)

2.3. 초임계수 분해산물 분석

2.3.1. 목질바이오매스 분해물

현사시나무 목분의 초임계수 분해산물에서 미분해 고형분은 거름종이로 분리한 후 이를 상온에서 건조, 정량하여 초임계수 처리조건에 따른 현사시 목분의 분해율을 측정하였다. 미분해 고형분의 주성분인 리그닌은 황산가수분해법으로 측정하였다. 미분해 고형분에 잔류하고 있는 단당류 조성은 위의 황산가수분해액을 50배로 희석한 후에 아래 단당류 분석법에 의해서 정량하였다.

2.3.2. 단당류 분석

액상의 초임계수 분해산물에 존재하는 단당류는 고성능 이온교환 크로마토그래피 (HPAEC, Dionex system)를 사용하여 측정하였다. 단당류 분석 컬럼으로는 Carbo Pac PA10 column (4 × 250 mm)을 사용하였으며, 검출기는 ED50 pulsed ampero-

metic detector (PAD)를 사용하였다. 이동상 용매는 3mM NaOH 수용액을 사용하였으며 유속 0.8 ml/min에서 45분 동안 분석하였다.

2.3.3. 저분자량 분해산물 분석

현사시나무 목분의 초임계 분해산물은 에틸아세테이트로 분획하여 유기용매 가용부와 수용성 분획으로 분리하였다. 유기용매 가용부에 존재하는 저분자량의 리그닌/탄수화물 분해산물들은 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)로 각각의 성분들에 대한 정성 및 정량분석을 실시하였다. 각 성분들의 정량분석을 위하여 내부표준물질로 naphthalene (Aldrich 18,450-0)을 사용하였다. 분석조건은 다음과 같다: 칼럼: DB1701 capillary column(60×0.25mm×0.25µm), 온도조건: Injector: 250°C, detector 1: MSD (Mass Selective Detector), detector 2: FID at 250°C, 오븐온도: 100°C에서 4분간 유지, 280°C까지 분당 5°C씩 승온 (총 분석시간: 55분).

3. 결과 및 고찰

3.1 초임계수에 의한 목질바이오매스 분해특성

아임계/초임계수 분해조건에 따른 현사시 목분의 분해율은 Table 1에 나타내었다. 목질바이오매스의 분해율은 처리 온도가 높을수록 상승하는 것으로 나타났다. 아임계 온도인 325°C와 350°C에서는 분해율이 각각 37.9%, 55.6%였으나, 초임계 온도로 전이되면서 상승하여 425°C에서 전건무게 기준으로 약 83.1%이었다.

3.2 단당류 분석

Table 2는 현사시 목분을 아임계/초임계수 처리에 의해서 생성된 단당류들에 대한 정량 분석 결과를 나타내었다. 현사시나무 목분의 아임계/초임계수 분해산물을 각 온도별 HPAEC 분석한 크로마토그램으로서 목재를 구성하는 5종의 주요 단당류인 글루코오스, 자일로스, 갈락토오스, 만노오스, 아라비노오스는 HPAEC분석에 의해서 명확하게 분리되었다(Fig. 3). 현사시나무 목분을 황산으로 가수분해하여 생성되는 단당류 함량은 전건중량 기준으로 약 52%이었으며, 이는 실질적으로 현사시나무에서 획득할 수 있는 최고 당화수율로 간주할 수 있다. 본 실험결과에 따르면 아임계/초임계수 분해에 의해 생성되는 단당류 수율은 반응 온도가 상승함에 따라 증가하였으며, 반응 온도 42

5°C에서 가장 높은 단당류 수율인 7.3%를 나타내었다(Table 1). 이러한 초임계수에 의한 목질바이오매스의 당화율은 산가수분해공정과 비교하여 상당히 낮은 편이었지만 초임계 공정에 의해서 생성된 당류는 산이 아닌 물에 존재하고 있다는 장점을 갖고 있다. 현재 효소가수분해 분야는 상당한 연구수준에 도달해 있지만 당화기간이 시간 단위로 수행되고 있는 실정이다.

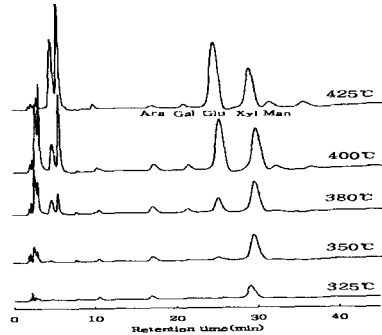


Fig. 3. High performance anionic exchange chromatograms for monomeric sugars in degradation products of poplar wood at different temperatures

Table 1. Yields of monomeric sugars produced by sub- and supercritical water treatment of poplar wood.

Sample	Treatment		Monomeric sugars (g)					Total sugar (g)
	Temp (°C)	Time (s)	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	
	325	60	0.02	0	0	0.33	0	0.35
Populus	350	60	0.05	0.01	0.04	1.51	0.01	1.63
alba × glandulosa	380	60	0.06	0.04	0.17	2.59	0.04	2.90
	400	60	0.02	0.04	0.83	3.66	0.10	4.65
	425	60	0	0.02	1.63	2.72	0.10	4.46

3.2 저분자량 분해산물 분석

현사시목분의 초임계수 분해과정에서 생성되는 저분자량 분해산물은 크게 목질바이오매스의 주성분인 셀룰로오스와 리그닌의 열분해에 의해서 생성된다. 셀룰로오스의 주요 분해산물로는 2-furaldehyde(C-1), 2-cyclopenten-1-one(C-2), 5-ethyl-2-furaldehyde(C-3)와 5-hydroxy methyl-2-furaldehyde(C-4) 등 퓨란계 유도체가 주로 확인되었다(Fig. 4). 2-Furaldehyde는 아임계에서 초임계온도에 이르는 모든 온도조건에서 검출되었으나, 2-cyclopenten-1-one과 5-ethyl-2-furaldehyde는 아임계온도 범위에서는 확인되지 않았다.

리그닌 분해산물의 대부분은 페놀 유도체로서 반응온도가 상승하면서 정량적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 즉, 리그닌의 분해속도는 초임계 분해온도에 영향을 받고 있음을 증명해 준다. 초임계수 분해산물에서 확인된 리그닌 분해물로는 G형 리그닌의 분해에 의해서 유도된 vanillin (L-3), dihydroeugenol(L-4)과 acetoguaiacone (L-5)과 S-리그닌 유도체인 syringol(L-2), 4-propenyl syringol(L-6), syringaldehyde(L-7)과 dihydrosinapyl alcohol(L-8) 등으로 확인되었다.

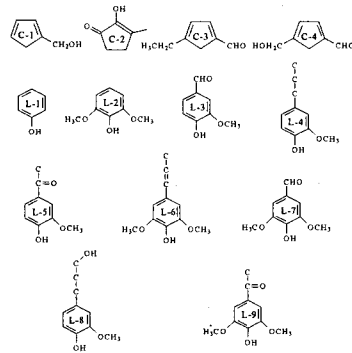
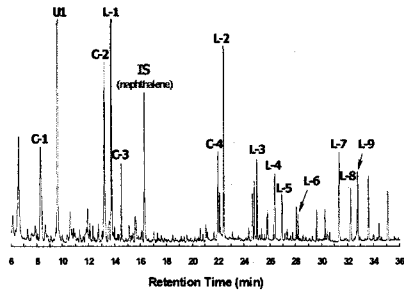


Figure 4. Gas chromatographic separation of low molecular weight components in degradation products by supercritical water treatment of poplar wood and their chemical structures.

위에서 확인된 페놀구조 단량체들은 리그닌의 주요 결합양식인 β -O-4 결합이 초임계수 분해조건인 고온, 고압의 실험 조건에서 열분해 반응에 의해서 생성되는 것으로 예측된다(Ehara et al. 2002). 아임계 온도조건인 325°C에서는 G-리그닌의 분해물들은 거의 나타나지 않았지만, syringol, syringaldehyde, acetosyringone 등 S-리그닌 분해물이 검출되기 시작한 점으로 보아 G-리그닌 보다는 S-리그닌이 쉽게 분해되는 것으로 나타났다.

이와 함께 본 실험을 통하여 리그닌고분자는 380°C 이상에서 활발하게 분해되는 것으로 밝혀졌다.

4. 결론

현사시나무 목분의 초임계수 처리과정에 의해 생산된 단당류 수율은 처리온도에 비례하여 증가하는 경향을 나타내어 425°C에서 전건상태 목분 중량의 약 7.3% 가량의 단당류를 획득하였다. 생성된 단당류의 온도별 생성비율을 살펴보면 아임계 조건에서는 헤미셀룰로오스의 분해에 의한 자일로스가 주로 생성되었지만, 초임계 조건으로 올라가면서 셀룰로오스가 분해되어 글루코오스의 생성비율이 급격히 증가하였다. 목질바이오매스의 초임계수 분해과정은 가수분해과 열분해의 복합적인 반응으로 이루어진다. 현사시나무 목분의 초임계수 분해산물에서 확인된 글루코오스/자일로오스는 셀룰로오스/헤미셀룰로오스의 대표적인 가수분해반응 산물이지만 푸란계 화합물과 페놀 유도체들은 각각 글루코오스와 리그닌의 열분해 분해산물들인데, 이들의 생성비율을 측정한 결과 각각의 반응속도는 초임계수 반응온도에 의해서 좌우되는 것으로 판단되었다.

References

- [1] Ehara, K. and S. Saka. 2005 Decomposition Behavior of Cellulose in Supercritical Water, Subcritical Water, and their Combined Treatments. *J. Wood Sci.* 51: 148-153.
- [2] Ehara, K., Saka, S. and Kawamoto, H. 2002. Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. *J. Wood Sci.* 48. 320-325.
- [3] Goldstein I. S. 1980. The hydrolysis of wood. *TAPPI.* 63: 141-143.
- [4] Chang, V. S. and M. T. Holtzapfle. 2000. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84-86: 5-37.
- [5] Ishikawa Y. and S. Saka. 2001. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol. *Cellulose* 8: 189-195.
- [6] Parisi F. 1989. Advances in ligno cellulose hydrolysis and in the utilization of the carbohydrates. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 38: 53-87.