

木質廢材의 熱-化學的 脫산소-수소첨가반응 (환원 반응)에 의한 液化탄화수소의 합성 (I)*¹

李 丙 根*²

Hydrocarbon Synthesis of Waste Lignocellulosics by Liquefaction Reaction of Thermochemical Deoxyhydrogenolysis Method (I)*¹

Byung Guen Lee*²

SUMMARY

Many kinds of acetosolv lignin including ricestraw and spruce lignin were pyrolyzed, and liquefied in the autoclave reactor using 50% tetralin and m-cresol solution respectively as soluble solvent and Co-Mo as catalyst. In order to promote deoxyhydrogenolysis reaction H₂ gas was supplied into the reactor. The ratio between lignin and the soluble solvent are 1g and 10cc. The reaction conditions are 200°-700°C of reaction temperature, 10-50 atms of reaction pressure and 100-500rpm of the reactor stirrer.

By the deoxyhydrogenolysis liquefaction reaction, the main chemical structures of lignin which are aryl-alkyl-β-0-4 ether, phenylcoumaran and biphenyl etc. are easily destroyed into liquified aromatic compounds and aliphatic compounds linked with aromatic compounds. The percent yield of monomeric phenols on the weight base of lignin reacted reached to 12-14% by the chemical analytic GC-MS etc.

1. 緒 論

일반적으로 알려진 리그닌의 基礎骨格構造는
그림 1에서 보는 바와 같이(17)은 벚짚 등 1년

또는 다년생의 목질리그닌에서 볼 수 있는
p-coumaryl alcohol형이며 (9)는 coniferyl
alcohol로 침엽수 리그닌에서 볼 수 있는 구조
이다. (10)는 sinapyl alcohol로서 주로 활엽수

*1. 接受 1990年 11月 5日 Received November 5, 1990

본 연구는 1988년-1989년도 문교부에 의한 국비 해외파견 연구교수 자격으로 독일 Hamburg에 있는 독일연방정 부속속 임업시험장 임산가공연구소의 실험장치의 도움으로 수행한 연구결과임. This paper is intended as one of the experimental reports which were done in the Institute of Forestry and Forest Products, Hamburg Germany, and all the experimental facilities for this project were supported by the Institute. Also this project is financially supported by the Ministry of Education of Korea.

*2. 영남대학교 농축산대학, College of Agriculture and Animal Science, Yeungnam University, Gyeongsan 713-749, Korea.

리그닌의 골격구조로 알려져 있다. 이러한 골격 구조들이 결합하여 이합체 또는 올리고중합체를 형성하는 결합구조는 그림 2의 A에서 보는 바와 같이 arylglycerol- β -0-4 ether 구조형이 리그닌 구조의 침엽수인 경우 50%, 활엽수인 경우 약 60%를 차지하고 있으며 glyceralddehyde-2-aryl ether인 B의 경우 침엽수나 활엽수 리그닌의 약 2-3%를 차지하고 있는 것으로 보고되어 있다(5, 6, 9, 10, 11, 17). 한편 noncyclic benzyl aryl ether인 C의 경우와 phenyl coumaran인 D의 경우 약간의 차이는 있으나 침엽수와 활엽수리그닌에 거의 5-10% 정도 차지하고 있는 것으로 보고 되어 있으며, 1, 2-diaryl propane인 H와 β - β -linked structure인 I형도 각각 7%와 2-3%의 같은 비율로 침엽수와 활엽수에 존재하고 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 작용기군(functional group)별로 본 침엽수와 활엽수의 비교표가 Table 1에 나타나 있다.

이러한 骨格構造와 functional group을 가지고 있는 리그닌이 酸이나 알칼리 또는 熱分解反應에 의해 어떤 경로를 밟아 CH_4 를 비롯한 氣相生成物을 생성하는가에 대한 명확한 구조확인 은 이 반응이 반응의 중간 생성물 반응이기 때문에 확인할 길은 매우 어렵지만 반응의 종결에 의한 aryl-alkyl- β -0-4 ether의 붕괴반응이나 phenylcoumaran이나 biphenyl결합구조의 붕괴반응은 지금까지 많은 연구자들(1, 2, 3, 4, 7, 16, 19, 20)에 의한 연구결과에 의하면 확인될 수 있으며 또한 그림 3에서 보듯이 일반적으로 알려진 리그닌의 결합구조중의 한부분인 ethyl guaiacol이 熱分解에 의해 Methoxyl group이 붕괴되어 gas 狀의 CH_4 와 ethyl catechol을 형성하는 반응경로 1의 경우라든가 아니면 반응경로 1에서 떨어져 나온 Methoxyl group이 다시 반응경로 2에서 보는 바와 같은 반응을 통해 P-ethyl phenyl이나 O-ethyl phenyl등의 液相化合物로 合成될 가능성은 충분히 있으며 또한 지금까지의 리그닌 연구자들의 리그닌의 모델 화합물의 합성에 관한 연구결

과(8)도 이를 증명하고 있는 실정이다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

본 연구실험에는 acetosolv 벚짚 리그닌, acetosolv 독일가문비나무 리그닌을 熱-化學的 脫산소-수소첨가반응의 원료로 사용하였다. 그리고 리그닌을 용해시키는 용매로는 tetralin과 m-cresol을 각각 50%씩 부피비율로 혼합하여 사용하였으며 tetralin을 hydrogen donor로 사용하여 脫 산소-수소첨가반응을 일으키게함과 동시에 충분한 수소첨가 반응을 일으키게 하기 위해 autoclave reactor속으로 H_2 gas를 일정한 속도로 주입하게 한다. 한편 사용된 촉매는 Co-Mo촉매로 리그닌 1g당 0.01g 즉 사용한 리그닌 무게의 약 1%로 하였다.

2.2 實驗方法

Fig 4는 본 연구실험을 위해 사용된 독일 임업시험장 임산가공연구소가 보유하고 있는 800℃까지 반응온도를 올릴 수 있고 100기압까지 반응압력을 높힐 수 있는 프랑스 Autoclave Engineers, Inc. 제품인 Model No. ABC 0050SS04인 600cc짜리 316Ti stainless steel bomb를 사용하였다.

이 autoclave bomb에 tetralin과 m-cresol 용매와 벚짚 리그닌등을 용매 10cc當 리그닌 1g 그리고 Co-Mo 촉매를 리그닌 무게의 1%에 해당하는 양을 넣어 반응온도 200°-700℃와 반응압력 10-50기압 그리고 stirrer의 회전속도를 500rpm까지 하는 반응조건 하에서 20-100분의 반응시간을 거쳐 반응을 완결시킨다. 반응 후 냉각수를 reactor內로 흘러 보내 10분 이내로 reactor bomb의 온도를 공기中の 온도와 같게 하며 동시에 reactor 내에 작용하는 압력을 배기 밸브를 통해 배출하고 bomb를 열어 반응생성물을 얻는다.

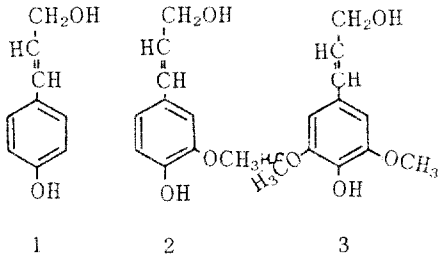


Fig 1. Lignin precursor.

1. p-coumaryl alcohol, 2. coniferyl alcohol,
3. sinapyl alcohol

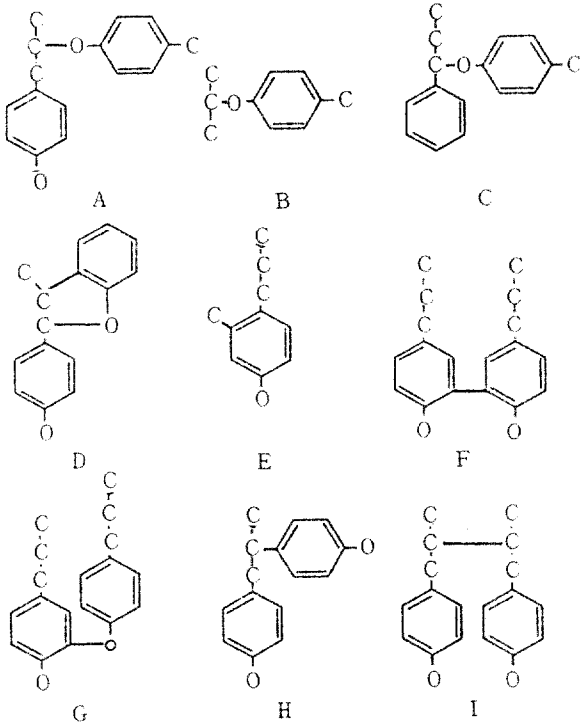


Fig 2. The most common linkages between phenylpropane units.

이 반응생성물을 고농도의 아세톤으로 세척하면서 아세톤에 녹는 液相生成物과 固相生成物 즉 木炭(char)를 분리하여 수집한다. 물론 氣相生成物은 반응의 완결된 직후 냉각수를 reactor內로 흘러보내기 전에, 氣相生成物의 수집 valve를 통해 수집하여 이 氣相生成物의 化學的 성분분석은 GLC(HP-dual column gas chromatograph, FID detector 사용, 40ml N₂/min의

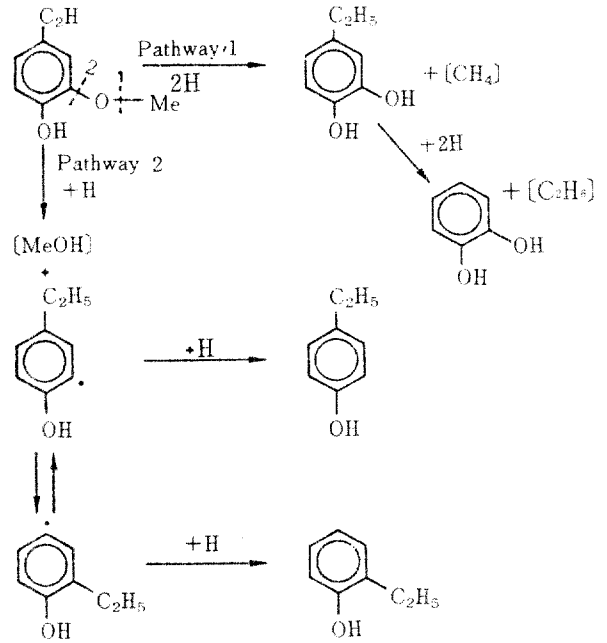


Fig 3. Hydrocracking of functional groups of lignin via methyl-oxygen(pathway 1) and ring-oxygen cleavage(pathway 2)(18).

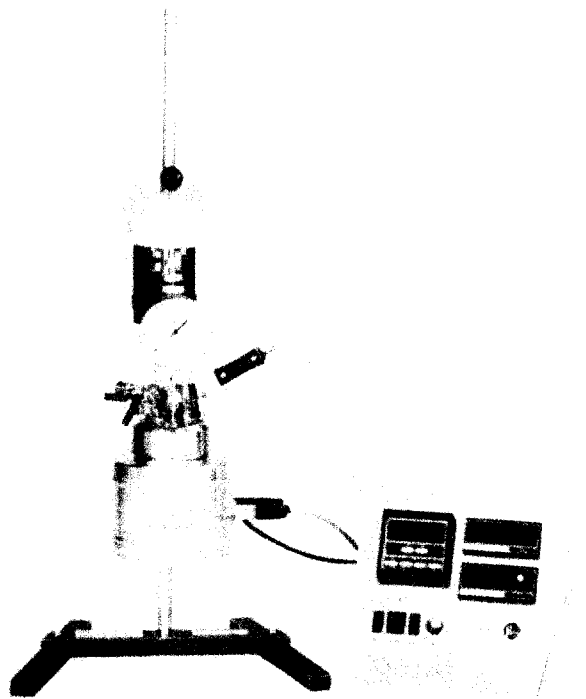


Fig 4. The autoclave used in this experimental works.

Table 1. Functional groups of lignin per 100 C₆C₃ units(8).

Group ^a	Spruce lignin	Ricestraw lignin
Methoxyl	92-96	80-88
Phenolic hydroxyl(free)	15-30	8-12
Benzyl alcohol	15-20	10-13
Noncyclic benzyl ether	7-9	2-4
Carbonyl	20	17-19

^a The contents may vary depending on the origin of the lignin (e.g., middle lamella or secondary wall lignin).

Table 2. Pyrolysis temperature effect on liquefaction of ricestraw lignin and spruce lignin using tetralin/m-cresol as co-solvent for thoses lignins.

Reaction Temp. (°C)	200		300		400		500		600		700	
	rice straw	spruce	rice straw	spruce	rice straw	spruce	rice straw	spruce	rice straw	spruce	rice straw	spruce
Gaseous Products	-	-	12.8	14.6	21.2	25.6	27.1	30.2	28.7	31.2	29.1	31.8
Liquid Products	-	-	8.4	9.1	10.6	13.2	17.4	20.6	20.2	22.1	20.4	22.7
Char	98.2	99.1	75.2	73.0	62.4	56.8	50.7	44.3	46.1	41.8	45.4	40.3
Total Yield(%)	98.2	99.1	96.4	96.7	94.2	95.6	95.2	95.1	95.0	95.1	94.9	94.8
Char acetone- insoluble	95.6	95.6	61.4	61.2	46.0	45.0	48.5	44.8	46.4	43.6		
acetone- soluble	-	-	1.9	1.9	1.6	0.8	2.4	2.1	2.2	2.6		
Gaseous Products												
H ₂	-	-	0.2	1.1	0.6	0.5	0.2	0.6				
CO			0.1	0.4	0.8	0.6	0.1	0.2				
CO ₂			0.3	0.6	0.9	1.7	0.3	0.1				
CH ₄			6.2	5.8	10.2	11.6	14.2	21.6				
C ₂ H ₂			3.4	-	2.6	3.3	3.3	2.4				
C ₂ H ₆			-	2.4	1.2	2.8	2.8	2.1				
C ₃ H ₈			1.8	3.0	3.6	4.6	4.6	3.2				
C ₄			0.6	0.3	1.3	1.6	1.6	-				
⋮												
Yield(%)			12.8	14.6	21.2	27.1	27.1	30.2				

1. wt-% of the original lignin(oven dry basis)

carrier gas사용)를 사용하였으며 액체성분의 분석은 HPLC 로 독일產 Boratkomplex-Ion Ex-

change Liquid Chromatography로서 main column으로는 Durrum DA-X4-20을 사용하였다.

Table 3. Pyrolysis pressure effect on liquefaction of ricestraw and spruce lignin using tetralin/m-cresol as co-solvent for those lignin.

Pressure(atm)	1		10		20		30		40		50	
Kind of Lignin	rice	spruce	rice	spruce	rice	spruce	rice	spruce	rice	spruce	rice	spruce
Products(%)	straw		straw		straw		straw		straw		straw	
Gaseous Products	10.2	9.6	14.6	15.3					27.1	30.2	27.6	30.6
Liquid Products	11.2	10.2	12.4	13.2					17.4	20.6	18.2	20.4
Char	77.4	79.4	69.6	68.7					50.7	44.3	49.9	46.2
Total Yield)	98.8	99.2	96.6	97.2					95.1	95.1	95.7	97.2
Char	92.9	92.7	79.8	78.6					48.5	44.8	49.8	45.4
acetone-insoluble	2.7	2.7	2.5	2.2					2.4	2.1	3.1	2.6
acetone-soluble	3.2	3.8	14.3	16.4					44.3	48.2	42.2	44.6
Gaseous Products												0.5
H ₂	—	—							0.2	0.6	0.1	0.2
CO	0.4	0.3							0.1	0.2	0.1	0.1
CO ₂	0.3	0.1							0.3	0.1	0.3	20.4
CH ₄	7.2	8.2							14.2	21.6	15.1	1.9
C ₂ H ₂	1.2	0.3							3.3	2.4	2.8	2.2
C ₂ H ₆	0.6	—							2.8	2.1	—	—
C ₃ H ₈	0.5	0.2							4.6	3.2	4.7	1.7
C ₄		0.5							1.6	—	2.2	
⋮												
⋮												
⋮												27.0
Yield(%)	10.2	9.6							27.1	30.2	25.1	

1. wt-% of the original lignin(oven dry basis)

3. 結果 및 考察

Table 1은 Fig 4의 autoclave reactor를 사용하여 앞의 “실험방법”에서 밝힌 방법으로 실험을 수행할 때 반응시간(50분)과 반응압력이 일정할 때 (40기압) 반응온도가 벗겨리그닌과 독일가문비나무 리그닌의 분해반응에 어떤 영향을 미치는가에 대한 실험결과이다. 이 Table에서 보듯이 반응온도가 높아질수록 기상과 액상의 생성물의 수율이 증가함을 보여주고 있으며 이때 총수율이 100%에 도달하지 않는 이유는 이러한 熱分解反應에 의해 생성된 약간의 기상

生成물이 GLC에 의해 detection이 되지 않은 결과로 판단(18-20)되며 이것은 반응온도가 높아질수록 더욱 그 양이 많아지는 결과를 보이고 있다. 두번째 난에서 木炭의 수율이 固相生成물의 木炭의 수율보다 감소하는 이유는 固相生成物인 木炭을 아세톤에 용해시키면 일부분의 木炭성분이 아세톤에 용해되는 현상을 보이기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 氣相生成물의 수율 역시 총수율에 대한 백분율(%)로서 위 실험에서 사용한 GLC에 의한 분석이다. 이 결과 역시 반응온도가 높을수록 氣相生成물의 수율도 증가하면서 그중에서 특히 CH₄의 증가율

이 두드러져 보인다.

Table 2는 반응시간(50분)과 반응온도(500°C)가 일정할 때 autoclave reactor에 작용하는 반응압력이 熱分解生成物의 수율에 어떤 영향을 미치는가에 대한 실험결과이다. 이 표에서 보는 바와 같이 역시 반응압력이 높을수록 分解生成物의 수율은 확실히 증가하지만 반응온도 500°C에서 반응압력이 40기압 이상인 경우 결국 일정한 수율에 도달함을 이 연구결과는 보여 주고 있다.

Table 3은 Fig. 4의 autoclave를 사용하여 반응온도 500°C 반응압력 40기압 그리고 반응시간 50분의 반응조건에서 수행한 연구결과로 이 液相生成物을 독일 연방정부소속 목재화학연구소의 MS가 부착된 Boratkomplex-Ion Exchange Liquid Chromatography를 사용하여 수행한 실험결과이다. 이때 main column으로 Durrum DA-X4-20을 사용하였으며 분리속도는 40ml/hr로서 한번 injection에 液相生成物 10 μ l

를 사용하여 표준시료로 사용하여 확인된 물질들만 Table 3에 표시하였다. 이 표에서 보는 바와 같이 phenolic, guaiacolic 그리고 syringolic compound 모두 결국 그림 2의 lignin의 熱-化學的分解의 가장 핵심구조라 할 수 있는 aryl-alkyl- β -4-ether 결합이나 phenyl-coumaran 구조 및 biphenyl결합구조의 화학적 붕괴 반응으로 인해 생성된 phenol類 화합물이란 사실이 확인되었다.

4. 結 論

Co-Mo촉매와 脫산소-수소첨가반응을 촉진시키기위해 H₂ gas를 주입하여 반응온도 500°C 반응압력 40기압에서 木質廢材에 가까운 리그닌을 熱-化學的分解의 한 방법으로 선택하여 수행한 결과 페놀류의 많은 有機化合物과 동시에 아직 밝혀지지 않는 液化炭化水素가 일반적으로 잘 알려진 리그닌의 결합구조를 따라

Table 4. Yield of phenolic hydrogenolysis products from acetosolv ricestraw lignin and spruce lignin.

Substance	Ricestraw lignin	Spruce lignin
phenol	0.20	0.30
phenol-4-methyl	0.41	0.44
phenol-4-ethyl		0.27
phenol-4-propyl	0.37	0.35
guaiacol	0.36	0.41
(phenol-2-methoxy)		
guaiacol-4-methyl	0.27	0.82
guaiacol-4-ethyl	0.42	0.53
guaiacol-4-propyl	2.11	1.26
syringol	1.26	2.17
(phenolo-2, 6-dimethoxy)		
syringol-4-methyl	1.14	1.23
syringol-4-ethyl	0.56	1.32
syringol-4-propyl	4.26	3.66
Total (wt%)	11.36	12.76

分解되고 또한 合成됨을 GLC와 HPLC에 의해 확인하였다. 그러나 아직 반응온도, 촉매 그리고 수소첨가반응의 역할등에 관해 많은 연구과제를 남김도 또한 부인할 수 없는 실정이다. 단지 본 논문에서는 H_2 gas를 脫산소-수소첨가반응에 사용하여 많은 양의 리그닌이 氣化 및 液化되어 CH_4 등의 기체에너지 gas와 동시에 리그닌의 aryl-alkyl- β -0-4 ether 결합등이 붕괴되어 저분자의 phenol 化合物이 合成됨을 볼 때 앞으로의 이 분야의 연구에 새로운 가능성을 보여준다고 본다.

參 考 文 獻

- Boon J.J., A. D. Pouwels and G. B. Eijkel. 1987. Trans. Biochem. Soc., 15 170.
- Faix, O. E. Jakab, F. Till and T. Szekely. 1988. Wood Sci. Technol., 22. No. 4 in press.
- Faix, O. D. Meier and I. Grobe. 1987. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 11. 403.
- Faix, O. and D. Meier. 1987. Proceedings of the Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. April 27-30, 1987, Paris, France.
- Freudenberg, K. 1956. Angew. Chem., 68, 84.
- Freudenberg, K., and D. Rasenack. 1953. Chem. Ber., 86, 755.
- Genuit, W. J. J. Boon and O. Faix. 1987. Anal. Chem., 59 508.
- Goheen, D.W. 1966. Hydrogenation of Lignin by the Noguchi Process, Can. J. Chem. Eng. 44, pp. 466-471.
- Hagglund, E. 1951. Chemistry of Wood, Academic Press, New York, (a)pp. 181-232, (b)pp. 196-212.
- Klason, P. 1897. Svensk kem. Tidskr., 9, 133.
- Kratzl, K. 1949). Monatsh. Chem., 80, 314.
- Lee, Byung Guen. 1986). Synthesis of Methyl Alcohol and Alternative Gases for Petroleum by Thermochemical Gasification of Waste Lignocellulosic Materials(I), Korean Wood Science and Technology Volume 14, No. 2:21-28.
- Lee, Byeung Guen. 1986. Synthesis of Methyl Alcohol and Alternative Gases for Petroleum by Thermochemical Gasification of Waste Lignocellulosic Materials(III) Korean Wood Science and Technology Volume 14, No. 3:43-46 1986.
- Lee, Byung Guen and Sun H.Lee. 1989. Synthesis of Methanerich Gases(alternative Enenergy) by Thermochemical Gasification from Waste Municipal and Lignocellulosic Materials, Korean Wood Science and Technology Volume 17, No. 2: 13-19.
- Nord, F. F., and W. J. Schubert. 1956. Tappi, 40. 287.
- Pouwels A.D. and J. J. Boon. 1987. J. Wood Chem. Technol., 7 197.
- Sarkanen, K., and C. Schuerch. 1957. J. Am. Chem. Soc., 79, 4203.
- Sarkanen, K., and W., J. Connors. 1980. Holzforschung 34, 29-37.
- Schulten. H.R. 1987. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 12,149.
- Sealock, L. J., D. C. Elliott, R. T. Hallen, R. D. Barrows, and S. L. Weber. 1982. Kinetics and Catalysis of Producing Synthetic Gases from Biomass, Annual