

# 참나무 크라프트 리그닌과 벚짚 아세토솔브 리그닌의 열-화학적 분해에 의한 방향족(Aromatic)과 지방족(Aliphatic)화합물의 합성\*1

이 병 근\*2

## Synthesis of Aromatic and Aliphatic Compound from Kraft Oak Lignin and Acetosolve Straw Lignin by Thermochemical Liquefaction\*1

Byung G. Lee\*2

### ABSTRACT

Kraft oak lignin and ricestraw lignin from acetosolve pulping were dissolved in 50/50 mixture of tetralin/m-cresol solvent. The dissolved lignin was reacted in the pressurized autoclave which was operating at 350~500°C of reaction temperature and 10~20 atms of reaction pressure respectively. Hydrogen pressure of 60~80kg/cm<sup>2</sup> was exercising into the pressurized autoclave reactor to create thermochemical hydrogenolysis reaction.

It was identified by GLC, GC-MS and HPLC that the alkyl-aryl-β-O-4 ether bond of lignin was cleaved and degraded into various smaller molecules of aromatic compound such as phenols and cresols under the reaction conditions around 300°C and 10 atms of reaction temperature and pressure.

Hydrogenolysis reaction of lignin compound which was done above 500°C of reaction temperature and 20 atms of reaction pressure showed that the amount of aromatic compound such as phenols and cresols degraded from reactant lignin was decreasing with newly present and increasing water out of product mixtures. It was supposed that new aliphatic compound of high molecular weight hydrocarbon is composed due to higher reaction temperature and pressure of hydrogenolysis reaction such as 500°C and 20 atms, even though it was almost impossible to identify what kind of degraded products it was by HPLC.

**Keywords** : Acetosolve, thermochemical liquefaction, aromatic and aliphatic compound, hydrogenolysis.

\*1 접수 1995년 8월 12일 Received August 12, 1995

본 논문은 1994년도 한국과학재단 핵심전문연구과제 번호(KOSEF 941-0600-075-1)의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

\*2 영남대학교 자연자원대학 College of Natural Resources, Yeungnam University, Kyeongsan 712-749

## 1. 서 론

목재 또는 목질물질의 열분해에 의한 液化 또는 氣化는 Robert Mudoch가 1810년에 처음 시도한 이후 지금까지 완전한 산업화나 공업화에 이를 정도로 기술의 개발은 성공하지 못한 실정이다. 그 이유는 목질물질의 화학적 3대 성분인 셀룰로오즈, 헤미셀룰로오즈 그리고 리그닌이 각기 다른 화학적 분자구조를 가지고 있어 각각의 열-화학적 반응특성이 다르고, 그 중 리그닌은 분자 자체가 셀룰로오즈나 헤미셀룰로오즈보다 복잡하여 이물질의 열-화학적 반응특성을 규명하기란 셀룰로오즈나 헤미셀룰로오즈보다 훨씬 어렵기 때문이다. 이러한 목질물질의 열-화학적 반응특성의 난해성 때문에 지금까지 많은 연구자들의 연구가 미약했으며 또는 산업화를 위한 기술개발 역시 부진했다.

그러나 전 세계적으로 목재의 펄프화 산업에 있어서 부산물로 나오는 리그닌의 양은 사용하는 목재의 1/3 이상으로 펄프·제지산업에서 폐자원에 가까운 리그닌의 처리는 부분적으로 다른 유기화학자원으로 이용하고 있으나 아직은 대부분 재생로(recovery furnace)에서 가장 손쉽게 활용할 수 있는 열원(heating resources) 정도로 사용하고 있는 실정이다. 우리나라도 현재 국내 유일의 펄프공장인 '동해펄프'에서 나오는 리그닌의 양만도 하루에 200t이 넘는 실정이고 앞으로 펄프·제지산업이 확대되어야 할 형편에서 펄프산업의 폐재인 리그닌의 양은 현재 급진적으로 증가하고 있으며 또한 더욱 증가하리라 확실한다.

한편, 찻농사의 부산물인 벚짚은 여러 용도로 사용되고 있지만 여전히 잉여의 벚짚이 그 이용을 기다리고 있는 실정이다. 벚짚의 효과적 이용의 한수단으로 벚짚리그닌의 실용적 이용을 위한 연구도 매우 당연하다고 생각된다.

벚짚 등 1년생이나 침엽수, 활엽수등 다년생의 리그닌의 基礎骨格構造는 phenyl propane구조인 arylglycerol- $\beta$ -O-4 ether, glyceraldehyde-2-aryl ether 그리고 phenyl coumaram形 등이 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- $\beta$ -O-4 ether의 붕괴반응이나 phenylcoumaran과 biphenyl 결합구조의 붕괴반응은 지금까지 많은 연구자들(Butner *et al.*, 1985; Chynoweth *et al.*, 1985; Sealock *et al.*, 1982; Benson, 1984; Faix & Meier, 1987; 이,

1989; Weast, 1980)에 의한 연구결과에서 확인할 수 있다. 한편 일반적으로 알려진 리그닌의 결합구조 중의 한 부분인 ethyl guaiacol이 熱分解에 의해 methoxyl group이 붕괴되어 gas狀의  $CH_4$ 와 ethyl catechol을 형성하는 경우라든가 아니면 methoxyl group이 붕괴되어 gas狀의  $CH_4$ 와 ethyl catechol을 형성하는 경우라든가 아니면 methoxyl group이 다시 hydrogenolysis반응에 의해 메틸알코올과 *p*-ethyl phenyl이나 *O*-ethyl phenyl 등의 液相化合物로 合成될 가능성은 충분히 있으며 또한 지금까지의 리그닌 연구자들의 리그닌의 모델 화합물의 합성에 관한 연구결과(Genuit *et al.*, 1987)도 이를 증명하고 있는 실정이다.

본 연구와 관련된 연구로서 1980년대 이후 미국 Pacific Northwest Laboratories(Butner *et al.*, 1985; Chynoweth *et al.*, 1985; Sealock *et al.*, 1982; Benson, 1984; Pack *et al.*, 1985)에서 수행하고 있는 연구를 보면 CO, Ni, Mo, Pt을 촉매로, 자동고온가압솥(autoclave)을 사용하여 반응온도 300~800℃, 반응압력 1~100기압의 범위에서 목재나, 리그닌의 열-화학적 분해를 통해 여러 반응조건에서  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  등의 기상 대체에너지를 얻는 실험들이 발전적이고 성공적으로 수행되고 있으며, 또한 아직까지는 정확하게 정성 및 정량 분석이 확립되지 않았으나 다량의 지방족 탄화수소(aliphatic hydrocarbon)와 방향족 화합물(aromatic compounds) 등이 열분해를 밝히고 있는 실정이다(Faix *et al.*, 1987; Faix & Meier, 1987; Genuit *et al.*, 1987; Boon *et al.*, 1987; Pouwels & Boon, 1987). 일부 독일계 학자들도 1984년 이후 지금까지 유기화합물인 tetralin/*m*-cresol 혼합액을 열-화학적 분해 용매로  $Fe_2O_3$  비롯한 규소화합물등을 촉매로 사용한 경우 리그닌의 가장 보편적인 화학결합인 alkyl-aryl- $\beta$ -ether결합의 붕괴가 매우 낮은 온도(150~320℃)에서 이루어진다는 사실을 비롯한 여러 반응조건에서 매우 다양한 폐놀화합물이 분해 생성된다는 결과가 보도된 바 있다(Faix *et al.*, 1988; Schulten, 1987; Goheen, 1966).

한편 우리나라에서도 벚짚을 비롯한 목질폐재를 원료로  $K_2CO_3$  등의 알칼리염을 촉매로 1기압하에서 석영반응관에 의한 열-화학적 분해반응을 통해 높은 수율의 대체에너지 가스를 얻는 방법이 제시되었으며(Lee, 1986; 이·이, 1989; 이, 1990), 본 연구 역시 지금까지 수행한 연구결과와 또 새롭게 접한 세계 각국의 연구결과를 토대로, 이용방법이 적당하지 못한 크라프트리그닌 등을 보다 효과적으로 이용하는 방법을 제시함에 본 연구의 목적이 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구실험에 공시재료로 사용한 리그닌은 경남 울주군 온산면에 소재한 동해필프주식회사로부터 화학증해시 나오는 필프액인 참나무 크라프트리그닌과 본 연구실험을 위하여 뱃지의 Acetosolv증해에 얻은 Acetosolv 리그닌을 사용하였다.

### 2.2 시약 및 사용기기

리그닌의 熱-化學的 分解에 의한 방향족과 지방족 화합물의 합성을 위해 사용한 시약으로 리그닌의 반응성을 증가시키기 위해 리그닌 용매로 지금까지 밝혀진 연구결과(Sealock *et al.*, 1982; Faix *et al.*, 1988; Schultén, 1987; Goheen, 1966)을 토대로 tetralin/m-cresol혼합액을 각각 50%의 비율로 사용하였다. 그리고 본 연구실험에 사용한 촉매로는 Co, Mo, Ni 그리고 Co-Mo 혼합촉매 등을 리그닌과의 무게비율로 리그닌 95~99%, 촉매 1~5%의 비율로 사용하였다. 한편 리그닌의 水素化分解反應을 위해 H<sub>2</sub> gas를 사용하였으며 주입압력은 60~80kg/cm<sup>2</sup>로 조절하였다.

한편 사용한 기기로서 반응 reactor는 미국 Parr 회사 제품인 자동고온고압솥(pressurized autoclave) Parr Model No. 4561로서 bomb capacity는 600ml이며 bomb material은 T316S/S로서 압력은 2000psi까지 반응온도는 700℃까지 사용할 수 있는 reactor이다. 그리고 본 실험의 분해 합성물의 화학적 분석을 위해 사용되는 氣相생성물은 GC는 Perkin Elmer 452로서, column으로는 molecular sieve 5A와 Porapak S를 사용했다. 그리고 液相생성물의 분석을 위해 사용되는 HPLC는 서독산 Boratkomplex-Ion Exchange Liquid Chromatography로서 main column으로는 Durrum DA-X4-20을 사용하였다. 생성 화합물의 용해도를 측정하기 위해 사용된 용해도 측정기는 Elga Serial No. 162를 사용하였다.

### 2.3 熱-化學的 分解反應

본 연구실험에서 반응온도, 반응압력, 촉매의 종류 및 농도와 더불어 H<sub>2</sub>의 유입속도가 리그닌의 β-O-4 aryl ether결합의 붕괴에 의한 방향족 화합물의 종류와 그 방향족 화합물의 수율에 미치는 영향 그리고 또한 지방족 화합물의 생성과 수율에는 어떤 영향이 있는지를 Parr reactor를 사용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 리그닌의 水素化分解反應

Fig.1은 시료 리그닌에 대한 무게비 5%의 Co-Mo 혼합촉매를 사용한 자동고온고압솥(pressurized autoclave)을 사용하여 水素化分解反應의 결과이다. 이때 작용하는 반응압력은 반응온도 300℃의 경우 약 10기압, 반응온도 500℃의 경우 약 20기압을 나타내었다. 이 실험결과에서 보듯이 약 300℃부근에서 리그닌의 液相 분해생성물이 생성되며 500℃의 경우 리그닌의 약 32%에 해당하는 액상 분해생성물을 얻었다. 한편 氣相 분해생성물 역시 300℃ 이후 급속한 증가현상을 나타내어 500℃의 경우 리그닌의 약 60%를 차지하는 것으로 나타났고 charcoal 역시 300℃부근에서 급속한 하향곡선을 나타내 500℃부근에서는 약 11%의 잔사를 나타내었다.

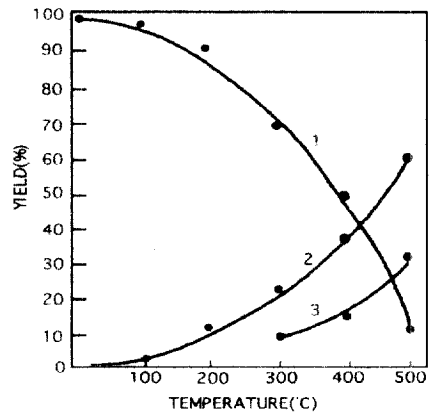


Fig. 1 Pyrolysis and hydrogenolysis products of kraft oak lignin operated in different reaction temperature accompanied by different reaction pressures.

- Notes: 1. Solid products(charcoal etc.).  
2. Gaseous products(H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, etc.).  
3. Liquid products(product oil including phenols and water).

Table 1의 실험결과는 GLC와 HPLC의 분석 결과이다. 반응온도와 반응압력이 증가함으로 비교적 낮은 반응온도(300~320℃)와 반응압력(10~12기압)에서 많이 생성되던 cresol 등을 포함하는 phenol류가 현저히 감소되는 현상을 보여주고 있다. 동시에 phenol류가 아닌

Table 1. Hydrocracking liquefaction of kraft oak lignin by hydrogenolysis reaction

Temp(°C)/Pressure(atm.)	Water (wt. %)	Total phenols (wt. %)	Non-Phenolic liquid (wt. %)	Charcoal (wt. %)
300 / 10	1.32	9.67	0.61	69.2
350 / 12	1.78	9.26	1.21	57.3
400 / 15	5.11	8.33	3.59	49.7
450 / 18	10.21	7.54	4.76	29.4
500 / 20	19.81	6.32	6.71	11.1

非phenol성 액체가 탁월하게 증가함을 동시에 보여주고 있다. 또한 500°C 미만에서 분해되기 어려운 리그닌의 분해산물은 결국 charcoal로 남게 되는 바이 charcoal의 수율이 점점 감소함은 역시 반응온도와 반응압력이 증가에 따른 非phenol성 액체의 증가는 당연한 결과로 판단된다. 그러나 이 非phenol성 액체는 대단히 많은 종류의 유기화합물로 구성되어 있어 현재의 HPLC나 GC-MS 등으로 분석하기에는 너무 광범위하지만 앞 연구내용에서 밝혔듯이 리그닌의 일부 분해산물이 水素化 分解反應(hydrogenolysis reaction)에 의한 리그닌의 지방족化 反應(aliphatic reaction; Faix *et al.*, 1988), 즉 다음과 같은 반응을 거치거나

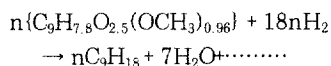


Fig. 2에서 보는 바와 같이 분해된 방향족 화합물이 역시 hydrogenolysis 反應을 거쳐 지방족화 하는 것으

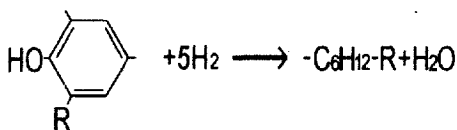


Fig. 2 Expected hydrogenolysis reaction of lignin originated aromatic compounds.

로 판단된다(Schulten, 1987).

Table 2의 결과는 이 반응에 사용된 촉매의 효과에 관한 실험결과이다. 이 결과에 의하면 반응후 남은 잔사, 즉 반응하지 않은 charcoal의 양을 백분율(%)로 표시한 결과이다. 이때 사용한 촉매의 양은 반응물 즉 리그닌양과 무게비율로 똑같이 5%를 사용하였다. 결과적으로 반응온도가 높아지면 리그닌 잔사의 양은 감소하고 동시에 氣相 및 液相의 분해생성물의 양은 증가하였다. 또한 촉매의 종류가 氣相 및 液相생성물의 수율에 미치는 영향을 관찰하면 백금 촉매가 탁월함을 보여주었다. 그러나 Co-Mo 혼합촉매 역시 백금의 경우에 못지 않게 氣相 및 液相생성물의 수율에 탁월한 영향을 미치는 결과를 보여주었다. 그러나 백금촉매는 값이 비싸 실용적으로 사용하기에는 부적합한 촉매로 간주된다.

### 3.2 리그닌의 폐놀성 방향족화합물의 생성

Table 3은 자동고온고압솥에 tetralin/m-cresol 각각 50%의 혼합용매와 무게비율 5%의 Co-Mo 혼합촉매를 주입하여 반응온도 300°C, 이때 reactor 내부에 발생한 반응압력 10기압으로서 반응개시 25분만에 반응온도에 도달하여 15분간 반응시킨 후, 신속하게 냉각수로 반응 reactor를 냉각시켰다. 냉각시킨 반응생성물을 10% NaOH 용액으로 추출하고 나머지 반응잔사(고체형)를 acetone 용매로 또 한차례 추출한 추출용액을 앞에서 언급한 GLC와 Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS)에 의해 분석한 결과이다.

Table 2. The catalyst-reaction temperature effects on products yield.

Catalysts	300°C		350°C		400°C		450°C		500°C	
	Gases & Liquid Mix	Charcoal	Gases & Liquid Mix	Charcoal	Gases & Liquid Mix	Charcoal	Gases & Liquid Mix	Charcoal	Gases & Liquid Mix	Charcoal
Ni	34	66	48	52	66	34	74	26	82	18
Co	37	63	47	53	63	37	73	27	78	22
Mo	36	64	50	50	61	39	75	25	80	20
Pt	38	62	44	46	66	34	73	27	88	12
Co-Mo	38	62	44	46	67	33	72	28	89	11

Table 3. Yield of phenolic hydrogenolysis products from lignins: mol % based on dry materials.

No.	Substance	Oak Lignin (Kraft process)	Ricestraw Lignin (Acetosolve process)
1	Phenol	0.00	0.10
2	Guaiacol(Phenol-2-methoxy)	1.13	0.96
3	Guaiacol-4-methyl	1.06	1.09
4	Phenol-4-propyl	0.98	1.21
5	Syringol(phenol-2, 6-dimethoxy)	1.45	1.11
6	Guaiacol-4-propyl	1.62	1.64
7	Syringol-4-methyl	1.12	1.26
8	Syringol-4-ethyl	2.31	1.92
Total(wt%)		9.67	9.29

### 3.3 리그닌의 지방족화합물의 생성

Table 4는 반응온도 500℃, 그 결과 자동고온고압솥 내부에 발생한 반응압력은 20기압으로, 다른 반응조건은 Table 3의 실험방법과 동일한 반응조건하에서 얻은 GLC의 분석결과이다.

Table 3과 Table 4를 비교해 보면 pressurized autoclave의 반응온도가 300℃에서 500℃로 증가하고 부수적으로 내부에 작용하는 반응압력이 10기압에서 20기압으로 증가함에 따라 결국, alkyl-aryl-β-O-4 ether의 결합을 비롯한 여러 phenyl propane을 구성하는 화학적 결합구조가 붕괴되어 더욱 다양한 페놀성 방향족 화합물이 생성된 결과로 추측할 수 있다. 그러나 쏘페놀성 분해생성물의 수율은 오히려 감소한 현상을 보임은 결국, 그 중의 일부 분해생성물은 Fig. 2의 반응 mechanism처럼 지방족화합물로 합성된 결과로 추측되었다.

Table 1, Table 4 및 Fig 2의 결과를 연관지어 고찰하면 Table 4의 水素化 分解反應에 의해 생성되는 물질

가운데, HPLC나 GC-MS 등에 의해 밝혀진 液相물질의 일부는 hydrocarbon으로 추정되었다. 이 氣相 및 液相의 炭化水素는 낮은 반응온도와 그에 수반하는 낮은 반응압력이 작용할 때 앞서 여러차례 언급한 바와 같이, alkyl-aryl-β-O-4 ether결합을 비롯한 여러 리그닌의 화학적 결합구조가 methyl이나 methoxyl group의 붕괴반응을 거쳐 방향족화 반응이 일어나 결국 방향족 화합물이 생성되었으며, 계속해서 증가하는 보다 높은 반응온도와 반응압력과 동시에 공급되는 수소기체에 의한 水素化分解反應의 결과 이들 생성된 방향족 화합물들이 고리형(cyclo型) 지방족 화합물이나 사슬형 지방족 화합물로 분해 합성된다고 판단되었다. 그러나 화학적으로 매우 다기능의 리그닌 자체와 함께 그것의 분해화합물의 GC-MS나 HPLC에 의한 더욱 정확한 분자구조의 규명은 많은 모델화합물의 구조분석을 통해 가능하다고 판단되었다.

Table 4. Yield of phenolic hydrogenolysis products from lignins : mol % based on dry materials.

No.	Substance	Oak Lignin (Kraft process)	Ricestraw Lignin (Acetosolve process)
1	Phenol	0.10	0.10
2	Phenol-3/4-methyl	0.10	0.08
3	Guaiacol(phenol-2-methoxy)	0.47	0.42
4	Guaiacol-4-methyl	0.96	0.95
5	Phenol-4-propyl	0.88	0.82
6	Syringol(phenol-2, 6-dimethoxy)	0.47	0.50
7	Guaiacol-4-propyl	0.58	0.51
8	Syringol-4-methyl	0.79	0.66
9	Syringol-4-ethyl	0.63	0.65
10	Guaiacol-1-propyl	0.48	0.52
11	Syringol-1-propyl	0.86	0.71
Total(wt%)		6.32	5.92

Table 5. Solubility of "Total Phenols" and "Non-Phenolic Liquid" in Water.

Water Temperature(°C)	Total Phenols	Non-Phenolic Liquid
25(room temp.)	3.1	0.11
40	4.3	0.48
60	7.4	0.79
80	11.6	0.92
100	14.9	1.31

### 3.4 리그닌 分解産物의 물에 對한 용해도

Table 5는 리그닌의 熱-化學的 水素化分解反應 (hydrogenolysis reaction)에 의해 생성된 리그닌 분해생성물들의 물에 대한 용해도를 측정된 결과이다. 물에 대한 용해도 측정에 사용한 용해도 측정기는 Elga社 제품 일련번호 162였다. 이 결과에 의하면 낮은 반응온도(300~320°C), 반응압력(10~12기압)의 범위에서 생성되는 氣相 및 液相생성물 소위 Total Phenols의 물에 대한 전체적인 용해도는 높은 반응온도(480~500°C), 반응압력(18~20기압)하에서 수행하여 얻은 소위 Non-Phenolic Liquid의 液相생성물의 물에 대한 용해도보다 확실히 높은 용해도를 보여 주었다. 이 실험결과는 일반적으로 알려진 순수 페놀의 물에 대한 용해도 9.7g/100g(40°C)(김, 1983)과 비교하면 상당한 차이가 있긴 하나 분명히 페놀류의 화합물이 생성됨을 보여 주었다. 한편 Non-Phenolic Liquid의 경우 순수 지방족 사슬 화합물 C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>의 용해도 0.01g/100g(40°C)(Weast, 1980)과 비교하면 여전히 상당한 차이가 있긴 하지만 이 생성물은 페놀성이라고 판단하기 보다는 지방족 화합물에 가까운 분해 생성물임에 틀림이 없다고 판단되었다.

## 4. 결 론

첫째, 일반적으로 잘 알려진 Ni, Co, Mo 또는 Co-Mo 혼합촉매를 사용하여 크라프트 펄프폐액과 Acetosome 폐액으로부터 얻은 참나무 리그닌과 벗짚 리그닌의 자동고온고압반응 reactor에 의해 이루어지는 熱-化學的 水素化 分解反應은 반응온도 300~320°C, 그 때 작용하는 반응압력 10~12기압의 조건에서 phenol류와 cresol류의 방향족 화합물이 리그닌으로부터 분해합성됨을 GLC와 GS-MS 등으로 확인하였으며 사용한 촉매 가운데 Co-Mo혼합촉매가 가장 효과적임을 보여주었다.

둘째, 다른 모든 반응조건들은 동일하나 반응온도 500°C, 반응압력 18~20기압의 조건에서 행해진 이들 리그닌의 열-화학적 水素化 分解反應에 의해 생성된 液相 分解産物의 HPLC와 GC-MS의 분석에 의해 얻은 생성화

합물의 규명은 생성화합물의 복잡 다양성으로 인해 불가능하였다. 단지 앞의 반응조건에서 생성된 phenol류 등의 방향족 화합물과는 빛깔, 냄새 그리고 물에 대한 용해도 등이 상당히 다른 물질을 얻을 수 있었으며, 이들 물리적 성질이 다른 리그닌의 액상 분해산물은 앞의 반응조건에서 생성된 phenol류 등의 방향족 화합물이 아닌 다른 유기화합물로 추정할 수 있었다.

셋째, 높은 반응온도(500°C), 반응압력(20기압) 조건에서 생성된 복잡 다양한 이 리그닌 분해합성물의 HPLC와 GC-MS의 분석은 앞으로 어떤 특정한 리그닌 모델화합물을 선택하여 동일한 실험을 수행하는 방법을 통해 이들 液相 유기화합물의 규명은 더욱 확실해지리라 생각한다.

## 참 고 문 헌

1. Butner, R. S., L. J. Sealock, and D. C. Elliott. 1985. Development of Slurry Gasification Systems for High-Moisture Biomass. Proceedings of the Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Gatlinburg, Tennessee. John Wiley, New York.
2. Chynoweth, D. P., R. Biljetina, V. R. Srivastava, and T. D. Hayes. 1985. Operation of an Integrated Experimental Test Unit for the Biological Gasification of Water Hyacinth-Sludge Blends at Walt Disney World. Proceedings of the Ninth IGT Symposium on Energy from Biomass and Wastes. Lake Buena Vista, Florida. IGT, Chicago, Illinois.
3. Sealock, L. J., D. C. Elliott, R. T. Hallen, R. D. Barrows, and S. I. Weber. 1982. Kinetics and Catalysis of Producing Syn-

- thetic Gases from Biomass. Annual Report(1980~1981). to the Gas Research Institute Report #GRI-80/0116/NTIS #PB82-214347. The Gas Research Institute, Chicago, Illinois.
4. Benson, P. H. 1984. GRI Programs on Methane from Biomass and Wastes. Abstracts from National Meeting on Biomass R&D for Energy Application. Solar Energy Research Institute, Publication SERI/CP-230-2430, SERI, Golden, Colorado.
  5. Pack, G. E., R. E. Desrosiers, and K. Kamali. 1985. Preliminary Technical and Economic Evaluation of a Low Temperature Thermochemical Gasification Process. GRI Report #85/0058, Gas Research Institute, Chicago, Illinois.
  6. Faix, O., D. Meier and I. Grobe. 1987. Catalysis in Biomass Gasification. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 11 : 403
  7. Faix, O., D. Meier. 1987. Progress in Studies on Catalyzed Gasification of Biomass. Proceedings of the Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Paris, France. CONF-8705157
  8. Genuit, W., J. J. Boon and O. Faix. 1987. Conversion of Forest Residues to a Methane-rich Gas in a High Throughput Gasifier. *Anal. Chem.* 59 : 508~514
  9. Boon, J. J., A. D. Pouwels and G. B. Eijkel. 1987. Flash Pyrolysis and Hydrolysis of Biomass. *Trans. Biochem. Soc.* 15 : 170~176
  10. Pouwels, A. D. and J. J. Boon. 1987. Flash Pyrolysis of Biomass with Reactive and Non-Reactive Gases. *Wood Chem. & Tech.* 7 : 197~203
  11. Faix, O., E. Jakab., F. Till and T. Szekeley. 1988. The Reactions of Lignin during Pulping. *Wood Sci. & Tech.* 22(4) : 132~146
  12. Schulten, H.-R. J. 1987. Hydrogenation of Aromatics with Complex Metal Catalysts. *Anal. Appl. Pyrolysis* 12 : 149~155
  13. Goheen, D. W. 1966. Synthesis of Lignin by the Noguchi Process. *Advan. Chem. Ser.* 59 : 205~225
  14. Lee, B. G. 1986. Synthesis of Methyl Alcohol and Alternative Gases for Petroleum by Thermochemical Gasification of Waste Lignocellulosic Materials(I). *Mokchae Konghak* 14(2) : 21~28
  15. 이병근·이선행. 1989. 목질 폐재와 가정용 쓰레기의 열-화학적 분해에 의한 고수율 메탄가스(대체연료)의 합성. *목재공학* 17(2) : 13~19
  16. 이병근. 1990. 木質廢材의 熱-化學的 脫산소-수소 첨가반응(환원반응)에 의한 液化탄화수소의 합성(1). *목재공학* 18(4) : 79~85
  17. 김병희. 1983. 成文理化學사전. 成文閣. 서울 : 1973
  18. Weast, R. C. 1980. CRC Handbook of Chemistry and Physics : C-385