

리그닌 화합물의 열분해에 관한 기초 연구¹

황병호² · John R. Obst³

Basic Studies on the Pyrolysis of Lignin Compounds¹

Hwang Byung-Ho² · John R. Obst³

요 약

리그닌 모델화합물 I-IV의 시료를 315℃에서 열분해 사킨 결과, 리그닌 모델화합물 I, II의 열분해에서는 guaiacol이 0.47mol, DMP가 0.57mol로, DMAP는 0.12와 0.23mol로 각각 생성되었으며, 리그닌 모델화합물 III, IV의 열분해에서는 guaiacol의 생성이 0.26mol, DMP가 0.30mol로 TMAP는 0.09mol과 0.15mol이 각각 생성되었다. 리그닌 모델화합물 열분해 메커니즘으로서는 우선 탈수되고, 이어서 β -O-4 결합이 개열되어 guaiacol, DMP, DMAP와 TMAP가 생성되는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Lignin model compounds I-IV were pyrolyzed at 315℃. The mixture compounds pyrolyzed were analyzed by GC-MS spectrometry. The results were summarized as follows :

1. From the pyrolysis of lignin model compound I and II, 0.45mol of guaiacol, 0.5mol of dimethoxyphenol(DMP), and 0.12 and 0.23mol of dimethoxyacetophenone(DMAP) were produced respectively.
2. In the pyrolysis of lignin model compound III and IV, 0.26mol of guaiacol, 0.30mol of DMP, and 0.09 and 0.15mol of trimethoxyacetophenone(TMAP) were produced respectively.
3. Pyrolysis mechanism of lignin model compounds are dehydrated at first, and β -O-4 linkage

1. 접수 2001년 6월 15일 Received June 15, 2001

본 연구는 2000년 강원대학교 연구년교수 지원사업에 의하여 수행되었으며, 2001년 한국임산에너지학회 학술연구대회(서울)에서 발표한 것임.

2. 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 Dept. of Wood Science & Technology,

College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea

3. United States Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin 53705

cleaved, and then guaiacol, DMP, DMAP and TMAP were produced.

The above results show that lignin model compound I and II produce more aromatic compounds than lignin model compound III and IV. This is reason that veratryl unit structures may pyrolyze easier than trimethoxyphenol unit structures. The closer research is proceeding.

Keyword : lignin compounds, pyrolysis, guaiacyl ring, syringyl ring, veratryl ring, β -O-4 linkage, guaiacol

서 론

화석자원의 대체자원으로서 목질계 바이오매스로부터 중요한 화학공업원료 내지 에너지를 생산하기 위하여 주요 성분 즉, Cellulose, Hemicellulose, Lignin을 계통적으로 분리하여 이용하려는 연구가 구미 각국에서 활발히 진행되고 있다. 특히 방향족을 갖고 있는 리그닌을 합리적으로 이용하기 위하여 여러 가지 리그닌 모델화합물을 합성하여 기초적 실험에 활용하고 있다.

그 중 리그닌을 연구하는 목적은 화학구조를 구명함과 동시에 목재화학공업과 관련하여 각종의 반응을 보다 잘 이해하여 각 공정의 개선을 도모하며, 또한 리그닌의 이용 개발을 촉진시키는 데 있다.

리그닌에 대한 연구는 1930년대 이후에 본격적으로 진행되어 많은 연구가 이루어졌으나 아직까지는 리그닌의 화학구조에 대한 최종 결론을 내릴 수는 없으나, 리그닌의 주요 골격이 어떠한가, 어떠한 구조가 어느 정도 존재하는가 등에 대하여는 구체적으로 논의되어 왔다. 이것은 여러 연구자들이 각종 방법으로 리그닌을 분해하여 그 화학구조를 밝혀서 종합적으로 리그닌의 화학구조를 모식화하였고, 아울러 리그닌 모델 화합물을 합성하여 리그닌의 각종 반응성, 분해반응, 생합성 등을 연구한 결과가 기인한다.

리그닌의 각종 모델 화합물중에서 arylglycerol- β -arylether 구조의 화합물은 리그닌

내의 가장 중요한 phenylpropane 결합 양식을 가진 구조로서 이러한 β -O-4 결합이 리그닌 전체 phenylpropane unit의 약 30-50%를 점유하고 있다. 이러한 arylglycerol- β -arylether 구조의 화합물은 리그닌 phenylpropane 단위의 결합 양식으로서 양적으로 많고, 비교적 반응성이 풍부한 β -ether 결합을 함유하고 있기 때문에 pulp 해리과정 및 표백에 있어서 리그닌의 반응성 또는 리그닌의 구조 해석을 각종의 분해반응을 통하여 미세하게 검시하기 위한 기초적인 모델 화합물로서 오랫동안 많은 연구자들에 의하여 합성되어 사용되어져 왔다.

앞으로도 arylglycerol- β -arylether 구조의 화합물은 리그닌의 각종의 반응성을 이해하는데 최적의 모델화합물로서 더욱더 중요한 역할을 할것으로 생각된다.

이와 같이 리그닌 모델화합물 합성은 국외에서는 최근 많이 연구하고 있는 실정이며, 특히 arylglycerol- β -arylether 이량체 리그닌으로서는 Nakatsubo^{9,11)}, Hosoya²⁾, Ralph¹²⁾, Kirk⁷⁾, Landucci¹³⁾, Berthelot¹⁾ 등이 있으며, β -O-4 결합된 이량체 리그닌은 Kamaya³⁾, Namba¹⁰⁾, Ralph¹³⁾, Nakatsubo¹¹⁾, Hauteville⁴⁾ 등이 많이 연구하고 있다.

이들은 순수 리그닌화학 측면에서의 합성연구와 합성한 후 biodegradation, hydrogenation, pyrolysis, nitrobenzen oxidation, permanganate oxidation, hydrochlorination 등의 반응연구에 기본 시료로서 쓰이고 있다.

본 연구에서는 이들 문헌을 참고하여

nonphenolic dimer lignin을 합성하되 최근 개발된 가장 빠른 방법과 수율 높게 합성을 시도하였으며, 이 시료에 대한 열분해 반응에 관하여 실험하였다. 아직 우리나라에서는 리그닌 합성과 분석에 대한 연구로는 윤¹⁴⁾, 황¹⁵⁻¹⁸⁾ 등에 의한 5편의 논문이 발표된 실정에 지나지 않으며, 리그닌의 열분해는 한편의 논문도 없는 실정이다. 따라서 리그닌 중 가장 빈도가 높게 존재하고 있는 arylglycerol- β -arylether 결합화합물을 합성하여 이 화합물에 대한 열분해(pyrolysis, 250-500°C) 시켜서 그 분해물들을 GC-MS로 정량 분석한 후 열분해 반응 메커니즘을 밝혀서 목질계자원의 바이오매스 이용에 관한 기초적 자료를 얻으려함과 동시에 각종 리그닌의 반응성 및 펄프의 연구 시료로 제공하기 위함이고, 아울러 아직 우리나라에서는 이러한 연구가 매우 미약하므로 본 실험을 통하여 이 분야의 연구수준을 제고하려는 것이 본 연구의 목적 및 필요성이다.

재료 및 방법

1) 리그닌 모델화합물의 합성

리그닌 열분해 특성의 규명을 위한 시료로서 사용할 KP 리그닌과 이량체 리그닌 모델화합물은 Fig. 1, 2에 표시한 합성경로를 거쳐 합성하였으며^{15,16)}, 리그닌 합성 화합물 3, 5, 8, 10을 시료로 하였다.

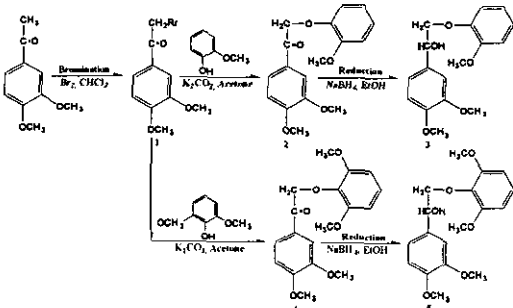


Fig. 1 Synthesis pathway of the β -O-4 compounds(V-G and V-S copolymers).

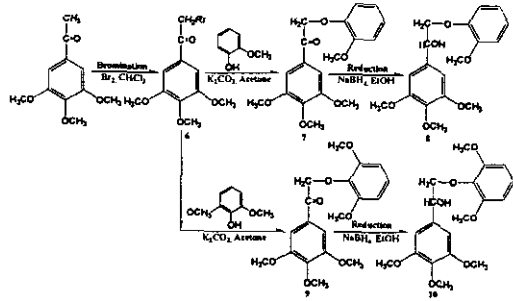


Fig. 2 Synthesis pathway of the β -O-4 compounds(T-G and T-S copolymers).

2) 리그닌 모델화합물의 열분해

(1) 열분해의 시료

열분해 리그닌 시료로는 1)항에서 합성한 화합물 중 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-ethanol [V-G, I], 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)-ethanol [V-S, II], 1-(3,4,5-tri-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-ethanol [T-G, III], 1-(3,4,5-trimethoxy-phenyl)-2-(2,6-di-methoxyphenoxy)-ethanol [T-S, IV] 등이며 그 구조식은 아래와 같다.

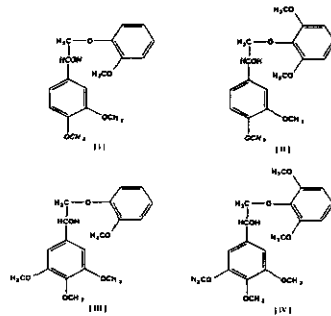


Fig. 3 Pyrolysis samples of the β -O-4 lignins.

(2) 열분해 조건

시료의 열분해의 적정온도를 결정하기 위하여 250°C부터 500°C까지 예비실험을 한 결과 최적온도는 315°C였으며, 열분해용 유리튜브는 길이 10cm 내외, 직경 5mm의 크기를 사용하

였으며, 열분해 장치는 1000℃ 내외의 온도를 유지할 수 있는 oil bath 장치이며, 315℃로 조절한 후 열분해시켰다.

(3) 열분해 실험

각 시료를 열분해 튜브에 10-20mg을 칭량하여 넣고 N₂로 치환시킨 후 밀봉하여 315℃로 조절된 oil bath에서 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60분 간격으로 열분해 시키고, 열분해 튜브를 절단하여 chloroform으로 용출 후 여과하여 GC-MS로 정량분석을 행하였다.

결과 및 고찰

리그닌 모델 화합물의 열분해 특성을 밝히기 위하여 4가지 합성 리그닌 시료를 5분부터 60분까지 315℃에서 열분해 시켜서 GC-MS로 분석한 결과를 Table 1-4와 같이 정리하였으며, Fig. 4-7에서는 그 데이터를 보다 알기 쉽게 도식화하였다.

리그닌 모델화합물 I, II의 A환이 veratryl핵이며 III, IV의 A환은 trimethoxyphenol 인데 315℃ 조건에서 방향환의 생성수율은 trimethoxyphenol 보다 veratryl 핵의 시료들에서 보다 높은 수율로 guaiacol과 DMP가 높게 나타났다.

Table 1. Yield of pyrolysis products of the V-G copolymer(I).

	GOH	DMP	V-G
0	0.00	0.00	1.00
5	0.11	0.05	0.40
10	0.23	0.09	0.31
20	0.38	0.12	0.28
30	0.40	0.11	0.27
40	0.42	0.10	0.23
50	0.45	0.13	0.20
60	0.47	0.12	0.20

GOH : guaiacol

V-G : veratryl-guaiacol

즉, 모델화합물 I과 II에서 guaiacol이 0.47, DMP는 0.57mol로 분석되었고, DMAP는 0.12, 0.23mol로 각각 분석되었다.

Table 2. Yield of pyrolysis products of the V-S copolymer(II).

	DMP	DMAP	V-S
0	0.00	0.00	1.00
5	0.21	0.13	0.53
10	0.41	0.19	0.34
20	0.54	0.20	0.24
30	0.55	0.24	0.16
40	0.57	0.22	0.08
50	0.58	0.22	0.03
60	0.57	0.23	0.01

V-S : veratryl-syringyl

또한 모델화합물 III, IV에서는 guaiacol이 0.26mol, DMP는 0.30mol로, TMAP는 각각 0.09, 0.13mol로 다소 낮게 분석되었다.

Table 3. Yield of pyrolysis products of the T-G copolymer(III).

	GOH	TMAP	T-G
0	0.00	0.00	1.00
5	0.05	0.04	0.40
10	0.09	0.06	0.13
20	0.13	0.07	0.10
30	0.17	0.08	0.10
40	0.19	0.08	0.09
50	0.23	0.08	0.08
60	0.26	0.09	0.04

T-G : trimethoxyphenyl-guaiacol

Table 4. Yield of pyrolysis products of the T-S copolymer(IV).

	DMP	TMAP	T-S
0	0.00	0.00	1.00
5	0.11	0.09	0.39
10	0.16	0.11	0.24
20	0.23	0.13	0.20
30	0.28	0.13	0.18
40	0.28	0.12	0.15
50	0.28	0.15	0.13
60	0.34	0.13	0.16

T-S : trimethoxyphenyl-syringyl

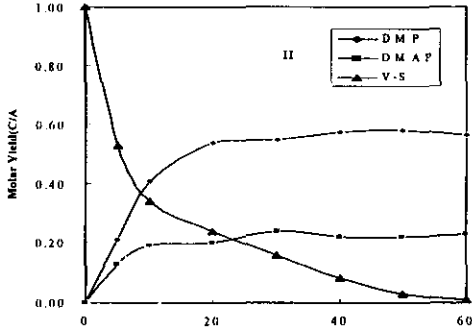


Fig. 4 Pyrolysis products of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-ethanol at 315°C (Comp. I).

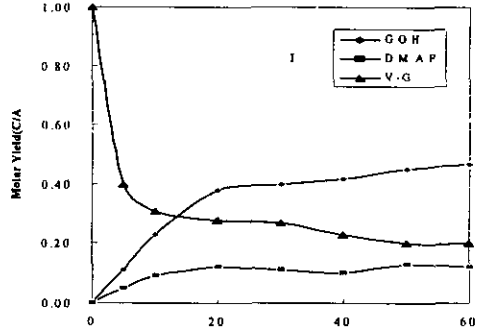


Fig. 5 Pyrolysis products of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)-ethanol at 315°C (Comp. II).

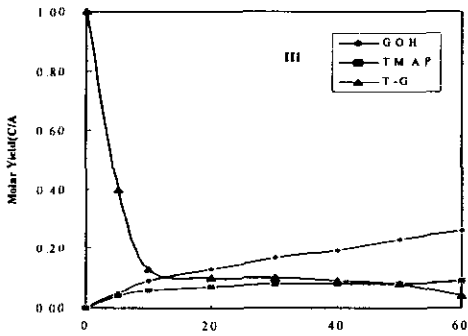


Fig. 6 Pyrolysis products of 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-ethanol at 315°C (Comp. III).

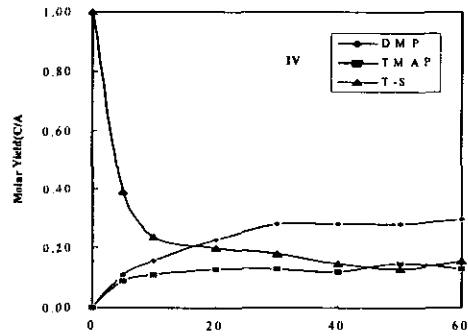


Fig. 7 Pyrolysis products of 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)-ethanol at 315°C (Comp. IV).

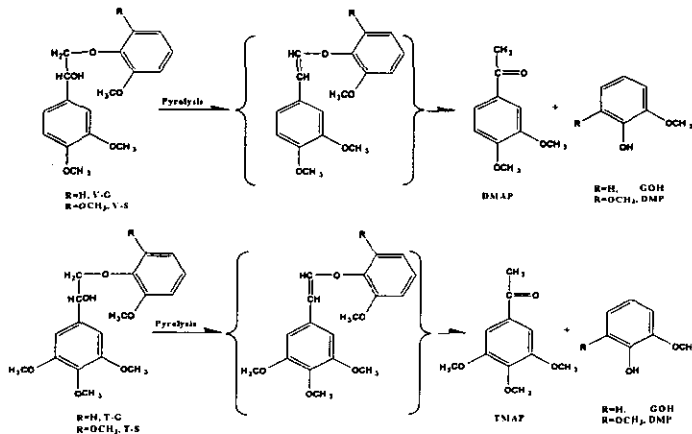


Fig. 8 Reaction mechanism of pyrolysis products.

Fig. 8은 리그닌 화합물의 열분해시에 예상되는 반응 메커니즘을 설명한 것으로서 시료를 열분해 시키면 우선 a, b에서 탈수되어 중간체 화합물로 변화되며, arylglycerol- β -arylether 결합이 개열되어 시료 화합물 I, II에서는 DMAP나, guaiacol, DMP로 변화되며, 시료 화합물 III, IV에서도 a, b위에서 탈수되어 중간체 화합물을 거쳐 TMAP, guaiacol, DMP로 변화되는 것으로 설명할 수 있다.

결 론

리그닌 모델화합물 I-IV의 시료를 315°C에서 열분해 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 리그닌 모델화합물 I, II의 열분해에서는 guaiacol이 0.47mol, DMP가 0.57mol로, DMAP는 0.12와 0.23mol로 각각 생성되었다.
2. 리그닌 모델화합물 III, IV의 열분해에서는 guaiacol의 생성이 0.26mol, DMP가 0.30mol로 TMAP는 0.09mol과 0.15mol이 각각 생성되었다.
3. 리그닌 모델화합물 열분해 메커니즘으로서 는 우선 탈수되고, 이어서 β -O-4 결합이 개열되어 guaiacol, DMP, DMAP와 TMAP가 생성되는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과, 방향환 화합물의 생성이 리그닌 I, II 시료가 III, IV 보다 높은 수율로 생성되었는데, 이는 방향환 veratryl 핵이 trimethoxyphenol 핵보다 guaiacol이나 DMP가 많이 생성되게 하는 원인이 되는 것으로 생각되어 지는데, 좀더 상세한 검토가 필요하다고 사료된다.

인용문헌

1. Berthelot, J. and M. Fournier. 1986. A Simple, Safe, and Easy Bromination of Alkene Using TBA Br₃. J. Chem. Educ., 11(11), 1011.
2. Hosoya, S. K. Kanazawa, H. Kaneko and J. Nakano. 1980. Synthesis of Guaiacylglycerol- β -guaiacyl Ether. Mokuzai Gakkaishi, 26(2), 118-121.
3. Kamaya, Y. F. Nakatsubo and T. Higuchi. 1980. Synthesis of a Trimeric Lignin Model Compound Composed of β -O-4 and Syringaresinol Substructures. Mokuzai Gakkaishi, 26(7), 471-475.
4. Hauteville, P. M. and M. C. Dulos-Jordan. 1986. Synthesis of Oligolignols of β -O-4 Type. Holzforschung, 40(5), 293-298.
5. Jimenez, C. S. and J. W. Leeuw, 1984, Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of isolated, synthetic and degraded lignins, Org. Geochem, 6, 417-222.
6. John B. M., M. T. Klein and John B. Obst. 1986. Chemical Modelling in the Deduction of Process Concepts : A Proposed Novel Process for Lignin Liquefaction. Ind. Eng. Chem. 25(4), 885-889.
7. Kirk, T.K., T.M. Harkin and E.B. Cowling. 1968. Degradation of the lignin model compound syringylglycerol- β -guaiacyl ether by Polyporus versicolor and Stercum prustulatum. Biochem Biophys. Acta, 165,145-163.
8. Landucci, L.L., S.A. Gaddes and T.K. Kirk. 1981. Synthesis of 14C-Labelled Lignin Model Compound. Holzforschung, 35(2), 66-69.
9. Nakatsubo, F. and T. Higuchi. 1980. Synthesis of Guaiacylglycerol- β -Coniferyl and β -Coniferyl Aldehyde Ethers. Wood Res. 66,23-29.

10. Namba, H., F. Nakatsubo and T. Higuchi. 1980. Synthesis of Trimeric Lignin Model Compound Composed of β -O-4 and Syringaresinol Substructures. *Mokuzai Gakkaishi*, 26(7), 471-475.
11. Nakatsubo, F. and T. Higuchi. 1980. Synthesis of Trimer Lignin Model Compounds Composed of Phenyl coumaran and β -O-4 Structures. *Mokuzai Gakkaishi*, 26(1),31-36.
12. Ralph, J. and A. Yong. 1981. Synthesis of the Lignin Medel Compounds Thero-Guaiacyl- glycerol- β -Guaiacyl Ether and Threo- Veratrylglycerol- β -Guaiacyl Ether. *Holzforchung*, 35(1), 39.
13. Ralph, J. 1986. Synthesis of Trimeric Lignin Model Compouds Composed of β -Aryl Ether and Phenylcoumaran Structures. *Holzforchung*, 40(1), 23-30.
- 백에 관한 연구-모델리그닌의 합성과 염소화분해-, 목재공학회지, 12(2), 27-34.
15. 이현종, 황병호. 1989. 리그닌 모델화합물의 합성- β -O-4 결합화합물-, 목재공학, 17(3), 28-44.
16. 황병호, 이현종. 1989. 리그닌 모델화합물의 합성-Arylglycerol- β -ArylEther 화합물-, 임산에너지, 9(1), 10-24.
17. 황병호. 1991. 리그닌 이량체 모델화합물의 합성-페닐쿠마란형 화합물-, 임산에너지, 11(2), 111-117.
18. 황병호, 조현정, 이종윤. 1996. 개량펄프화법으로 제조된 폐액중의 리그닌의 특성, 목재공학, 23(1), 13-20.