에너지공학, 제20권 제1호(2011)
Journal of Energy Engineering, Vol. 20, No. 1, pp. 36~43 (2011)

물-페놀 혼합 용매의 근임계 하에서의 크래프트 리그닌의 저분자화

엄희준 · 홍윤기 · 정상호 · 박영무 · 이관영†
고려대학교 화공생명공학과, 136-713 서울시 성북구 안암동 5-1
(2011년 3월 3일 접수, 2011년 3월 16일 수정, 2011년 3월 18일 채택)

Depolymerization of Kraft Lignin at Water-Phenol Mixture Solvent in Near Critical Region

Hee-Jun Eom, Yoon-Ki Hong, Sang-Ho Chung, Young-Moo Park, and Kwan-Young Lee†
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 5-1, Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-713, Republic of Korea
(Received 3 March 2011, Revised 16 March 2011, Accepted 18 March 2011)

요 약

식물계 바이오매스는 석유로부터 얻어지는 화학물질들을 대체할 수 있는 물질로 제안되고 있다. 특히 식물계 바이오매스의 15-30%를 이루고 있는 리그닌은 복잡한 방향족 중합체로 이루어져 있어, 리그닌의 저분자화 공정에 의해 다양한 방향족 화합물을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 국내에서 가장 많이 배출되는 크래프트 리그닌을 출발 물질로 선정하고, ^{13}C-Muclear Magnetic Resonance(^{13}C-NMR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Elemental Analysis(EA)을 통해 원료물질의 화학적 구조를 분석하였다. 크래프트 리그닌의 저분자화는 물-페놀 혼합 용매의 근임계 영역에서 수행되었으며, tube bomb reactor를 사용하였다. 최적의 반응조건을 찾기 위해 물-페놀의 비율, 반응온도(300-400°C)를 변화시키며 실험을 수행하였다. 또한 기체상 수소를 대신하여 수소발생 용매인 formic acid 사용에 따른 영향을 조사하였다. 액상 생성물의 화학 종류 및 양은 GC-MS를 통해 분석하였고, 고체 잔류물(char)은 FT-IR을 통해 분석하였다. GC-MS 분석 결과 페놀이 첨가된 경우 anisole, *o*-cresol(2-methylphenol), *p*-cresol(4-methylphenol), 2-ethylphenol, 4-ethylphenol, dibenzofuran, 3-methyl cabazole, xanthene이 생성되는 것을 확인하였다.

주요어 : 크래프트 리그닌, 물-페놀, 근임계 영역, 저분자화, 방향족 화합물, 개미산

Abstract — Plant biomass has been proposed as an alternative source of petroleum-based chemical compounds. Especially, aromatic chemical compounds can be obtained from lignin by depolymerization processes because the lignin consist of complex aromatic materials. In this study, kraft lignin, the largest emitted substance among several kinds of lignin in Korea, was used as a starting material and was characterized by solid-state ^{13}C-Muclear Magnetic Resonance(^{13}C-NMR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR), Elemental Analysis(EA). The depolymerization of kraft lignin was studied at water-phenol mixture solvent in near critical region and the experiments were conducted using a batch type reactor. The effects of water-to-phenol ratio and reaction temperature(300-400°C) were investigated to determine the optimum operating conditions. Additionally, the effects of formic acid as a hydrogen-donor solvent instead of H_2 gas were examined. The chemical species and quantities in the liquid products were analyzed using gas chromatography-mass spectroscopy(GC-MS), and solid residues(char) were analyzed using FT-IR. GC-MS analysis confirmed that the aromatic chemicals such as anisole, *o*-cresol(2-methylphenol), *p*-cresol(4-methylphenol), 2-ethylphenol, 4-ethylphenol, dibenzofuran, 3-methyl cabazole and xanthene were produced when phenol was added in the water as a co-solvent.

Key words : Kraft Lignin, Water-Phenol, Near Critical Region, Depolymerization, Aromatic compound, Formic acid

†To whom corresponding should be addressed.
.Korea University, 5-1, Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul, Republic of Korea, 136-713
Tel : 02-3290-3299; E-mail : kylee@korea.ac.kr

1. 서 론

석유 자원은 각종 연료와 석유 화학 제품을 만드는 원료로 널리 사용되어 왔다. 하지만 석유자원은 매장량이 한정되어 있으며 황, 질소, 중금속과 같이 대기를 오염시키는 물질을 과량 포함하고 있어 대체 에너지 자원의 개발이 시급한 실정이다. 식물계 바이오매스는 지구상에 풍부하게 부존되어 있으며, 적절한 처리에 의해 다양한 생성물을 얻을 수 있어 최근 석유자원을 대체할 신 에너지원으로 많은 연구가 진행되고 있다. 식물계 바이오매스는 일반적으로 40-45%의 셀룰로오스, 25-35%의 헤미셀룰로오스, 15-30%의 리그닌과 최대 10%의 기타 화합물로 구성된다 [1]. 셀룰로오스와, 헤미셀룰로오스는 다양한 화학 공정에 의해 대체 에너지 또는 다양한 화학 자원으로 널리 활용되고 있다 [2-4]. 하지만 식물 바이오매스의 15-30%를 차지하며, 미국에서만 연간 5,000만 톤 이상 생성되는 리그닌은 대부분 저급 연료로 사용되고 있는 실정이다 [1]. 화학 조성면에서 리그닌은 *p*-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol 그리고 sinapyl alcohol 등과 같은 hydroxyphenylpropane 성분을 포함하고 있으며 이들은 서로 에테르 결합 또는 탄소-탄소 결합으로 연결되어 있다(Fig. 1) [5].

따라서 적절한 물리 · 화학적 처리에 의해 리그닌을 저분자화 시킨다면 유용한 방향족 화학원료로의 전환이 가능하다. 최근 일부 연구자들에 의해 유기용매에 녹는 리그닌(organosolv lignin)을 초임계수 반응을 통해 방향족 화합물로 전환하는 연구는 보고된 바 있다. 하지만 크래프트 리그닌의 저분자화에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다.

최근 물은 바이오매스의 전환 반응에서 훌륭한 용매로서 각광을 받고 있다. 이는 물이 근임계 또는 초임계(T>374°C, P>221 bar)상에서 물리적 화학적 특성이 크게 변화하기 때문이다. 근 · 초임계 상태에서 물의 밀도는 액체의 1/2에서 1/5정도 이고, 기체에 비해서는 수백 배 이상 커짐으로 기체분자와 동등한 큰 운동에너지를 가지며 액체와 필적하는 높은 분자 밀도를 가짐에 따라 반응성이 급격하게 향상되게 된다. 또한 물의 유전상수가 급격하게 감소하게 되어 극성 유기 용매와 유사해진다. 이에 따라 유기물질과 무기가스가 물에 완전히 용해될 수 있게 된다. 물의 pK_a 값은 온도와 압력에 따라 급격하게 변하게 되는데 근 · 초임계상태에서는 물 자체가 산 또는 염기 촉매로서 작용할 수 있게 된다 [5-8]. 이러한 특성에 의해 근 · 초임계 상태의 물은 환경오염을 야기할 수 있는 강산 · 강염기 없이도 리그닌의 저분자화에 적용 가능한 것으로 알려져 있다. 하지만 근 · 초임계 상태에서는 높은 반응성으로 인해 과량의 라디칼이 형성되고, 라디칼의 재중합 반응에 의해 고체 잔류물(char)이 증가하는 문제를 나타낸다.

본 실험에서는 크래프트 리그닌을 출발 물질로 선정하고, 페놀을 재중합 방지제(capping agent)로 사용하였다. 원료 물질의 분석 및 물-페놀의 비율, 반응온도 등의 공정조건을 변화시켜가며 최적의 저분자화 공정조건을 찾는 연구를 수행하였다. 또한 공정 효율 향상을 위해 기체상의 수소를 대체할 수 있는 수소 발생 용매인 formic acid 첨가에 따른 영향을 조사하였다.

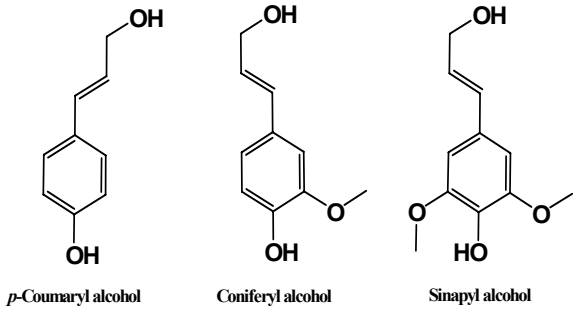

Fig. 1. The three monomers of lignin.

2. 실험방법

2-1. 물질

실험에 사용된 물질의 구입처와 순도는 다음과 같다. Kraft lignin(Aldrich, 4% sulfur), phenol(Aldrich, >99% 순도), anisole(Aldrich, 99% 순도), *o*-cresol(Supelco, >99.9% 순도), *p*-cresol(Supelco, >99.9% 순도), 2-ethylphenol(Aldrich, 99% 순도), 4-ethylphenol(Aldrich, 99% 순도), dibenzofuran(Aldrich, 98% 순도), xanthene (Aldrich, 98% 순도), formic acid(Fluca, 98% 순도). 분석 용매로 사용된 methanol(HPLC grade)은 J.T.Baker 사에서 구매하였으며 추가적인 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다.

2-2. 크래프트 리그닌의 저분자화 실험

본 실험의 원료 물질인 크래프트 리그닌은 수-평균 분자량(M_n) 10,000, 중량-평균 분자량(M_w) 60,000을 나타내었으며, DI water에 완전히 용해되었다. 실험은 tube bomb reactor를 사용하였으며 반응기 재질은 stainless steel(SUS 316)을 사용하였다. 반응기 용량은 10 cm^3이며, 반응 온도는 반응기 내부에 설치된 온도계를 이용하여 측정하였다. 반응 압력은 0-250 bar의 범위를 가지는 디지털 압력 표시기를 이용하여 측정하였다. 반응물인 크래프트 리그닌은 0.2 g을 사용하였으며, 용매는 페놀 0-5.1 g, 총질량이 8.5 g이 되도록 DI water를 채워 실험을 수행하였다. 충전한 반응기는 전기 소성로에 위치시키고, 반응 온도가 300-400°C가 되도록 빠르게 가열한 후 가스 부스터를 사용하여 수소 압력을 150 bar에 맞춰 반응을 진행하였다. 반응이 진행되는 동안 시소 형태의 기계 장치를 이용해서 반응물을 교반시키고, 반응이 끝나면 반응기를 물에 담그어 빠르게 상온으로 식힌다. 물에 녹는 생성물(WS)은 0.2 μm의 필터 막을 이용하여 침전물을 걸러내고, 여과된 50 μl 생성물을 500 μl의 메탄올에 희석하여 성분을 분석하였다. 물에 녹지 않는 생성물(WI)은 충분한 양의 물로 씻어낸 후 70°C에서 하루 동안 건조시킨 후 무게를 측정하고 분석을 수행하였다. 수소 발생 용매(formic acid)를 이용한 실험은 400°C에서 물-formic acid의 비율 및 formic acid-페놀의 비율을 변화시켜가면서 수행하였다.

2-3. 분석 방법

2-3-1. 크래프트 리그닌 분석

원료 물질인 크래프트 리그닌의 화학적 구조를 ^{13}C-NMR, FT-IR, EA 분석을 통해 살펴보았다. ^{13}C-NMR 분석은 200 MHz solid-state NMR spectrometer(UNITY/INOVA200)를 이용하였고, 분석조건은 contact time: 2.7 ms, pulse delay: 2 sec, step width: 30 kHz, line broadening: 10 Hz, field strength: 4.7 T(200 MHz)에서 분석을 수행하였다. FT-IR 분석은 FT infrared spectrometer(Perkin-Elmer Spectrum GX1)를 이용하였고, 분석 샘플은 5 wt%의 리그닌을 KBr에 섞은 후 펠렛을 만들어 사용하였으며, 분석조건은 4,000-370 cm^{-1}에서 4 cm^{-1} resolution으로 측정하였고, 투과모드에서 수행하였다. 스펙트럼은 64번 찍은 평균값을 사용하였고, 표준 DTGS 검출기를 사용하였다. C, H, N, S 원소 분석은 elemental analyzer(Elemental Analysensystem, GmbH Vario EL Ⅲ)를 이용하였고, 2.0 mg 의 샘플을 1,150°C의 연소조건에서 측정하였으며, O 원소 분석은 elemental analyzer(CE instrument, Flash EA 1112 series)를 이용하였고, 2.0 mg의 샘플을 1,100°C의 연소조건에서 측정하였다.

2-3-2. 물 용해 생성물 분석

물 용해 생성물(WS)은 GC-MS(Agilent model 7890A and 5975C mass selective detector)를 이용하여 측정하였으며, HP-5 MS capillary column(length: 30 m, i.d.: 250 μm, film: 0.25 μm)을 사용하였다. 오븐 조건은 45°C에서 1.0 분간 유지, 270°C까지 분당 5°C 승온, 270°C에서 10 분간 유지하였다. 성분 분석은 National Institute of Standards and Technology(NIST) MS library를 이용하였다. 생성물의 수율은 반응에 사용된 원료물질 리그닌의 질량(0.2 g)대비 생성된 반응물의 중량에 의해 정의하였다.

2-3-3. 물 불용해 생성물 분석

물 불용해 생성물(char)은 FT-IR 분석을 이용하여 분석하였으며, 분석기기와 분석법은 상기 언급한 크래프트 리그닌의 원료 분석과 동일하다. 물 불용해 생성물(WI)의 수율을 구하는 식은 아래와 같다.

$$\text{WI product yield (wt\%)} = \left(\frac{\text{Solid residue (g)}}{\text{Lignin loaded (g)}}\right) \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 크래프트 리그닌의 구조 및 성분 분석

^{13}C-NMR 분석을 통해 크래프트 리그닌의 평균적인 화학적 구조를 측정하였으며, Fig. 2에 크래프트 리그닌의 ^{13}C-NMR 분석 결과를 나타내었다. 0-50 ppm 영역의 피크는 치환되지 않은 sp^3 탄소를 나타내며, 74와 87 ppm에 해당하는 피크는 aliphatic C-O carbons을, 160 ppm 이상의 피크는 carboxyl과 carbonyl 탄소를 나타낸다 [10]. 분석 결과의 주요피크인 56, 115, 130, 그리고 148 ppm이 나타내는 결합을 Fig. 3에 나타내었다. 56 ppm에 해당하는 피크는 방향족 화합물의 methoxyl 그룹을 나타내고, 115 ppm에 해당하는 피크는 치환되지 않은 방향족 탄소가 *ortho* 또는 *para*

형태로 산소 치환된 화합물에 결합되어 있는 경우, 130 ppm에 해당하는 피크는 치환되지 않았거나 산소가 치환된 방향족 탄소, 148 ppm에 해당하는 피크는 산소가 치환된 방향족 탄소를 나타낸다(Fig. 3). Fig. 2의 결과에서 보면 알 수 있듯이 56 ppm을 제외한 115, 130 148 ppm은 guaiacyl 또는 *p*-hydroxyphenyl 단위체에만 해당하는 피크이며, syringyl 단위체의 C-3와 C-5에 해당하는 153 ppm에 해당하는 피크가 없는 것으로 보아 본 실험의 출발 물질로 사용한 크래프트 리그닌은 guaiacyl 및 *p*-hydroxyphenyl의 방향족 단위체로 구성되어 있으며, 이는 침엽수에서 발생한 것을 확인할 수 있다 [11,12].

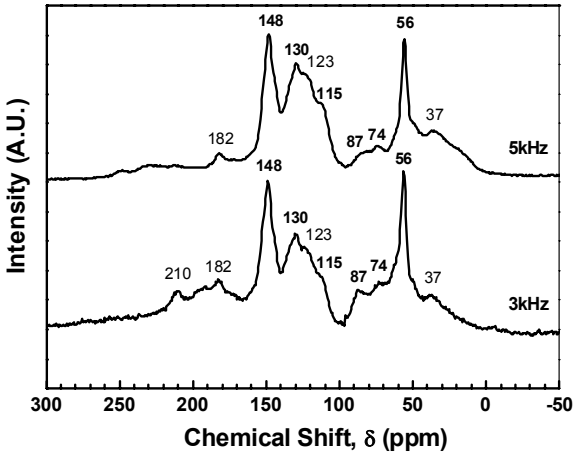

Fig. 2. Solid-state ^{13}C-NMR spectra of kraft lignin.

원소 분석(EA)를 통해서 크래프트 리그닌의 탄소, 산소, 수소, 황, 질소의 함량을 조사하였다. 성분분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석 결과 중 주목할 만한 결과는 크래프트 리그닌이 과량의 산소(약 32%)를 포함하고 있어 단순한 열분해를 통해서는 기존의 액체연료의 첨가제 또는 대체물질로서 사용하기 어려울 것이라는 점이다. 따라서 수소 첨가에 의한 hydrogenolysis 반응 등의 효과적인 산소 제거공정이 요구된다. 또한 크래프트 리그닌은 약 3%의 황을 포함하고 있는데, 이러한 황 성분은 적용촉매의 활성감소와 대기오염의 원인으로 작용할 수 있으므로 효과적인 황 제거 공정 또한 필요하다.

FT-IR 분석을 통해 크래프트 리그닌의 화학적 조성 및 작용기를 조사하였다. Fig. 4에 크래프트 리그닌과 반응 후 고체 잔류물(char)의 분석 결과를 나타내었다. 3,410-3,460 cm^{-1}에 해당하는 피크는 phenolic과 aliphatic 구조의 hydroxyl group을 나타내고 있으며, 2,940 및 2,845 cm^{-1} 근방의 피크는 aromatic methoxyl groups의 C-H stretching, side chains의 methyl과 methylene groups을 나타낸다. 1,450-1,600 cm^{-1} 피크는 aromatic C=C groups의 stretching에 의한 것이고, 1,000-1,300 cm^{-1} 피크는 carbohydrate-originating vibrations을 나타내며, 700-900 cm^{-1} 피크는 aromatic C-H groups의 bending에 의한 피크이다 [13]. FT-IR 분석 결과 반응 전 크래프트 리그닌은 다양한 종류의 방향족 구조를 나타내고 있으며 methyl, methoxyl 등

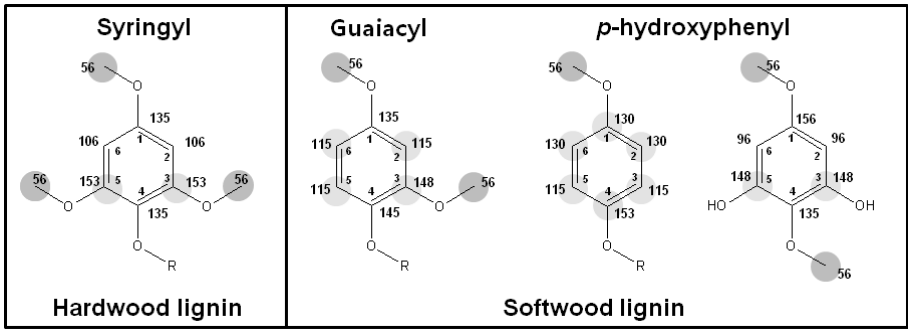

Fig. 3. Lignin structure units expected from hardwood and softwood lignin(C-13 Estimation from Chem Draw 8.0).

Table 1. Elemental composition of kraft lignin.

Component	Elemental analysis(%)					
	C	O	H	S	N	Etc.
	48.94	32.24	4.34	2.57	0.23	10.68

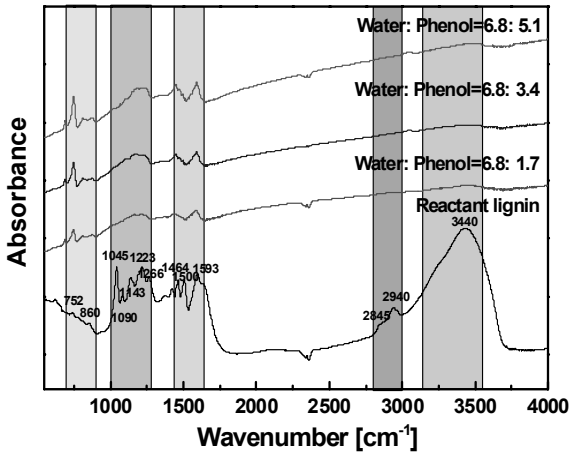

Fig. 4. FT-IR spectra of kraft lignin and solid residue (char).

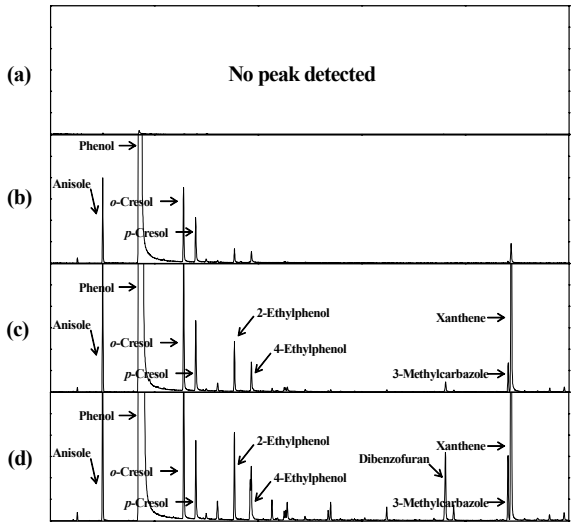

Fig. 5. GC-MS chromatogram of WS product by reaction at 400°C and 150 bar of hydrogen gas in four solvents. (a) water:phenol(8.5 g:0 g), (b) water: phenol(6.8 g:1.7 g), (c) water:phenol(5.1 g:3.4 g), (d) water:phenol(3.4 g:5.1 g).

다양한 functional group을 포함하고 있는 것을 확인하였다. 이는 저분자화 공정에 의해 크래프트 리그닌으로 부터 다양한 방향족 화합물을 생성할 수 있는 것을 의미한다.

반응 전 리그닌과 비교하였을 때 반응 후 고체 잔류물(char)의 분석 결과를 보면 phenolic group의 O-H stretching에 해당하는 3,440 cm^{-1} 근방의 메인 피크가 나타나지 않았다. 이는 근임계 상에서 리그닌이 저분자화 되어 phenolic 과 alcoholic group으로 효과적으로 제거되었기 때문에 반응 후 char에서는 phenolic group의 O-H stretching에 해당하는 피크가 나타나지 않는 것이다. 또한 2,940 cm^{-1} 근방의 피크도 반응 후의 char에서는 나타나지 않았는데 이는 근임계 상에서의 가수분해에 의해 리그닌의 methoxyl groups이 효과적으로 제거되었기 때문이다. 물-페놀 혼합 용매에서 페놀의 비율이 증가됨에 따라 aromatic C-H 및 C=C groups에 해당하는 752 and 1,593 cm^{-1} 근방의 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Aida 그룹에서 보고한 바와 같이 페놀의 비율이 급격하게 증가할 경우 bis-phenol alkyl 구조가 형성되고 재중합에 의해 반응물보다 더 큰 분자량의 방향족 화합물 형성에 의한 결과라고 볼 수 있다 [9].

3-2. 물과 페놀의 혼합용매에서의 리그닌의 저분자화

3-2-1. 물과 페놀 비율에 따른 영향

물-페놀의 비율을 변화시켜가며 실험을 수행하였고, Fig. 5에 물에 용해되는 생성물(WS)의 GC-MS 분석 결과를 나타내었다(물:페놀= (a) 8.5 g: 0 g, (b) 6.8 g: 1.7 g, (c) 5.1 g: 3.4 g, (d) 3.4 g: 5.1 g). 페놀을 첨가하지 않은 (a) 물:페놀=8.5 g: 0 g의 경우에는 어떠한 생성물도 검출되지 않았다. 하지만 페놀이 첨가된 (b, c, d)의 경우는 다양한 생성물이 검출되는 것을 확인하였다. 페놀이 미량 첨가된 (b) 물:페놀=6.8 g: 1.7 g의 경우 anisole, *o*-cresol, *p*-cresol, 2-ethylphenol, 4-ethylphenol, xanthene이 검출되었으며, 페놀 함량이 증가한 (c, d)의 경우에는 (b)의 생성물에서 dibenzofuran, 3-methyl cabazole 등이 추가적으로 검출되었다. 페놀의 함량이 증가됨에 따라 방향족 생성물의 종류 및 그 양이 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 6에서는 물-페놀의 비율에 따른 물 불용해 생성물(WI)과 방향족 생성물 수율을 나타내었다. 물 불용해 생성물(WI)의 수율은 페놀을 첨가하지 않았을 경우 3.0 wt%를 나타내었으나, 물:페놀의 비율이 6.8 g: 1.7 g일 때 2.0 wt%까지 감소하는 것을 확인하였다. 하지만 페놀의 비율이 1.7 g 이상이 될 경우 물 불용해 생성물(WI) 수율이 29.5 wt%까지 급격하게 상승하는 것을 확인하였다. 방향족 생성물 수율에서는 페놀의 비율이 증가함에 따라 모든 방향족 생성물의 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 xanthene의 경우 19 wt%까지 수율이 급격하게 증가하는 것을 확인하였다.

물만을 용매로 사용하였을 경우 어떠한 생성물도

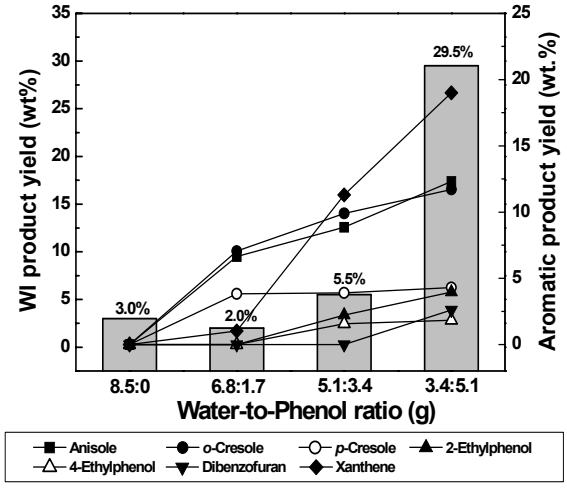

Fig. 6. Effect of water-to-phenol ratio on the WI and aromatic product yields produced by reaction at 400°C and 150 bar of hydrogen gas.

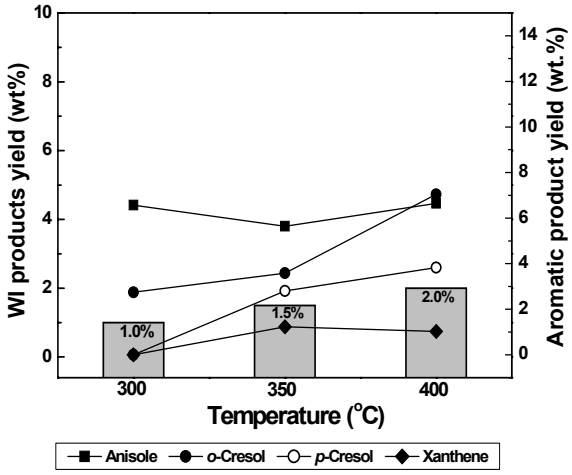

Fig. 7. Effect of reaction temperature on the WI and aromatic product yields produced by reaction at 300-400°C and 150 bar of hydrogen gas in water: phenol(6.8 g:1.7 g) mixture solvent.

검출되지 않는 것은 Aida 그룹의 연구 결과에서도 동일한 결과를 나타내고 있는데 이는 페놀 없이도 근임계 상태에서 ether 및 ester 결합의 분해가 이루어지나, 분해에 의해 생성된 반응성 높은 라디칼의 재중합 반응으로 바로 고체 잔류물(char)을 형성하기 때문이다 [9]. 물만을 용매로 사용할 때와는 달리 페놀이 첨가되는 경우 다양한 생성물이 검출되며, 방향족 생성물의 총 수율이 급격하게 증가하게 되는데 이는 페놀 자체가 근임계 상태에서 산의 특성을 나타내며 ether, ester 결합 및 탄소-탄소 결합의 가수분해를 촉진시켜 methyl, ethyl, formaldehyde group을 형성하고, capping agent로서 분해에 의해 생성된 반응성 높은 중간 생성물을 적절하게 잡아 줌으로써 나타난 결과이다. 하지만 phenol의 비율이 급격하게 증가하게 되면 bis-phenyl alkyl 구조가 형성되고 반응성 높은 중간 생성물 또는 다른 bis-phenyl alkyl 구조와 결합을 하여 고체 잔류물(char)을 형성하기 때문에 물 불용해 생성물(WI) 수율이 증가하는 것이다 [9,14,15].

Xanthene은 가교제(cross-linking agent)로 알려진 formaldehyde와 phenol의 결합에 의해 생성된다고 보고된바 있다 [9]. 위의 결과에서 xanthene의 수율이 급격하게 증가하는 것은 페놀의 첨가량이 증가함에 따라 크래프트 리그닌의 가수분해에 의한 formaldehyde 형성이 촉진되고 페놀이 이를 적절하게 잡아주어 xanthene 수율이 증가한 것으로 생각된다.

3-2-2. **반응온도에 따른 영향**

Fig. 7은 반응 온도에 따른 물 불용해 생성물(WI) 및 방향족 생성물의 수율을 나타내고 있다. 반응 조건을 물 불용해 생성물(WI) 수율이 가장 낮았던 물: 페놀=6.8 g: 1.7 g 비율, 150 bar의 수소 압력에서 300-400°C 온도범위로 실험을 수행한 결과 반응온도가 증가함에 따라 물 불용해 생성물(WI)의 수율이 증가하는 것을 확인하였다. 생성물의 수율을 살펴보면, anisole의 수율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하지 않으나, 방향족 화합물의 총 수율은 9.3 wt%에서 18.6 wt%로 증가하였다. 또한 *p*-cresole과 xanthene은 300°C에서 형성되지 않았으나 온도가 증가함에 따라 생성됨을 확인하였다. 이는 300°C에서는 리그닌의 가수분해 물질인 formaldehyde 및 특정 ethyl group이 형성되지 않으며, 이로 인해 *p*-cresole과 xanthene이 생성되지 않는 것이다. 하지만 온도가 증가됨에 따라 가수분해 반응이 촉진되고 이에 따라 방향족 생성물의 수율이 증가한 것으로 판단된다. 하지만 높은 반응 온도에서는 반응성이 큰 물질의 재중합 과정에 의해 고체 잔류물(char)의 양도 같이 증가하였다.

3-2-3. **수소 발생용매 사용에 따른 영향**

수소는 크래프트 리그닌 분해 생성물의 수소/탄소 비율을 증가시키고, 과량의 산소를 제거하는 공정에 사용된다 [16]. 하지만 고압 수소 공정은 공정비용이 급격하게 증가하는 단점을 포함하고 있어 본 실험에

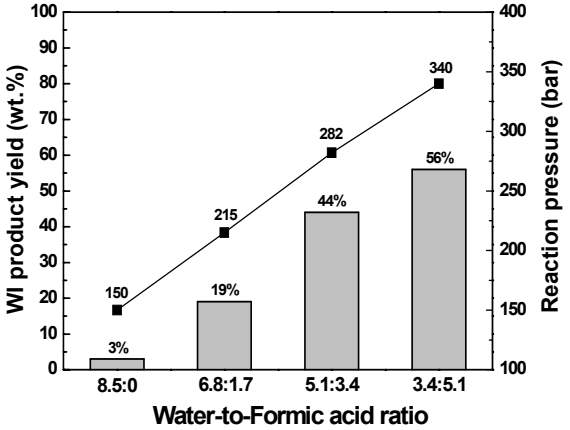

Fig. 8. Effect of hydrogen-donor solvent(formic acid) using by changing the water-to-formic acid ratio on WI product yield by reaction at 400°C and pressure 150(filled with hydrogen gas), 215, 282 and 340 bar respectively.

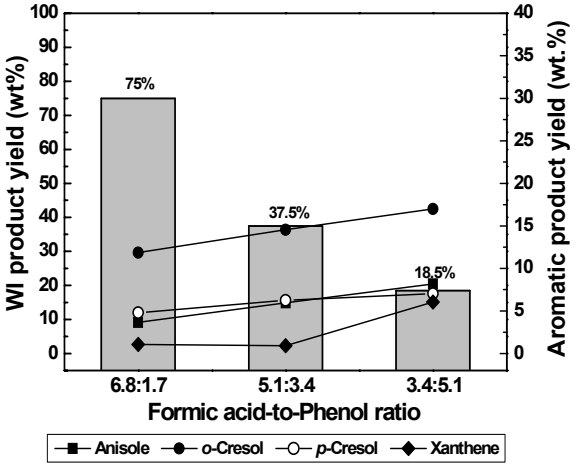

Fig. 9. Effect of hydrogen-donor solvent(formic acid) using by changing the formic acid-to-phenol ratio on WI and aromatic product yields by reaction at 400°C, pressure 326, 276 and 182 bar respectively.

서는 수소 발생 용매인 formic acid를 이용한 실험을 수행하였다. Fig. 8은 수소 발생 용매인 formic acid 사용에 따른 물 불용해 생성물(WI)의 수율 및 반응 압력의 변화를 나타내었다. Formic acid의 비율이 증가함에 따라 반응압력이 급격하게 증가하였으며, 물 불용해 생성물(WI)의 수율 또한 급격하게 증가하였다. 하지만 GC-MS 결과 어떠한 방향족 화합물도 검출되지 않았다. Formic acid는 고온 고압의 상태가 되면 CO_2+H_2 또는 CO+H_2O 형태로 분해하게 되며, 분해에 의해 생성된 CO는 다시 water-gas shift 반응 ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)에 의해 수소를 생산하게 된다 [17,18]. 이런 formic acid 분해 반응에 의해 압력이 급격하게 증가하여 초임계 상태가 되는데 초임계 상태에서는 리그닌의 분해에 의해 다량의 라디칼이 생성되고 생성된 반응성 높은 라디칼의 재중합에 의해 고체 잔류물(char)이 급격하게 증가하게 된다. 따라서 물 불용해 생성물(WI) 수율이 급격하게 증가되는 것이다.

Fig. 9는 반응성이 높은 라디칼의 재중합 반응을 방지할 수 있는 페놀 첨가에 따른 결과를 나타내었다. 페놀이 증가함에 따라 물 불용해 생성물(WI)의 수율이 급격하게 감소하며 방향족 생성물의 총 수율이 증가함을 확인하였다. 이 결과로 보아 페놀이 효과적으로 반응성이 높은 라디칼 및 활성종과 반응하여 고체 잔류물(char)의 생성을 억제시켜, 다양한 생성물이 생성되는 것으로 생각할 수 있다. 물-페놀 혼합 용매를 사용하였을 때와는 달리 formic acid 사용 시 *o*-cresol, *p*-cresol의 수율은 증가하나, xanthene의 수율은 감소하였다. 이러한 차이는 Jegers 그룹에서 보고한 바와 같이 formic acid에서 발생한 반응성 높은 수소의 dealkylation 반응에 의해 반응성 높은 methyl group이 다량 생성되게 되고 phenol과의 반응에 의해 *o*-cresol, *p*-cresol의 수율이 증가하기 때문으로 해석된다. 하지만 반응성 높은 수소의 수소화 반응(hydrogenation)에 의해 formaldehyde의 농도가 감소하게 되고 이로 인해 xanthene의 수율이 감소하게 된 것으로 생각된다 [19]. 위의 결과를 통해 알 수 있는 사실은, formic acid의 사용은 리그닌의 dealkylation 반응을 촉진시켜, *o*-cresol, *p*-cresol 수율을 증가 시키나, 물-페놀 혼합용매에 비해 방향족 생성물의 총 수율이 낮으며, 물 불용해 생성물(WI) 수율도 높다는 것이다. 또한 공정 압력이 급격하게 증가하여, 실제 공정에서의 공정비용은 기체상 수소에 비해 훨씬 클 것으로 예상된다.

4. 결 론

크래프트 리그닌의 저분자화 실험을 물-페놀 혼합 용매 상에서 300-400°C, 150 bar의 수소 증기압의 반응조건에서 수행하였다. 페놀이 첨가되지 않은 물:페놀= 8.5 g: 0 g에서는 어떠한 생성물도 검출되지 않았으나, 페놀이 첨가된 경우 다양한 방향족 생성물이 생성됨을 확인하였다. 페놀이 첨가됨에 따라 물 불용

해 생성물(WI)의 수율이 감소하였으나, 페놀의 비율이 1.7 g 이상인 경우 물 불용해 생성물(WI)의 수율이 급격하게 증가하였다. 이는 크래프트 리그닌의 가수분해에 의해 반응성 높은 중간생성물이 생성되고 적절한 양의 페놀이 첨가됨에 따라 capping agent역할로서 재중합되는 것을 막아주어 물 불용해 생성물(WI)의 수율이 감소하는 것이다. 하지만 과량의 페놀이 첨가되게 되면 근임계 상에서 bis-phenyl alkyl 구조를 형성하게 되고 이는 가수분해에 의해 생성된 반응성 높은 중간생성물 또는 다른 bis-phenyl alkyl 구조와 결합하여 분자량이 큰 고체 잔류물(char)을 형성하기 때문이다. Formic acid는 리그닌의 dealkylation 반응을 촉진시켜, *o*-cresol, *p*-cresol 수율을 증가시키나, 물-페놀 혼합용매에 비해 물 불용해 생성물(WI) 수율이 높으며, 방향족 생성물의 총 수율도 낮았다. 또한 공정 압력이 340 bar까지 급격하게 증가하여, 실제 공정에서의 공정비용은 기체상 수소 주입 방식에 비해 훨씬 클 것으로 예상된다. 따라서 리그닌의 저분자화에는 물-페놀 혼합용매가 formic acid-페놀 혼합 용매에 비해 더 유용하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부재원(교육과학기술부 학술연구조성사업비)으로 한국연구재단의 지원을 받아 연구되었음(NRF-2009-C1AAA001-0093029).

참고문헌

1. E. Dorrestijn, L.J.J. Laarhoven, I.W.C.E. Arends and P. Mulder. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 54, 153-192.
2. T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirosue and N. Hayashi. Decomposition of Cellulose in Near-Critical Water and Fermentability of the Products, Energy & Fuels, 1996, 10, 684-688.
3. M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri and K. Arai. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39, 2883-2890.
4. W.S.L. Mok and M.J. Antal. Antal, Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. 31, 1157-1161.
5. K. Okuda, M. Umetsu, S. Takami and T. Adschiri. Disassembly of lignin and chemical recovery-rapid depolymerization of lignin without char formation in water-phenol mixtures, Fuel Processing Technology, 2004, 85, 803-813.
6. Wahyudiono, M. Sasaki and M. Goto. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008, 47, 1609-1619.
7. M. Saisu, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri and K. Arai. Conversion of Lignin with Supercritical Water-phenol Mixtures, Energy & Fuels, 2003, 17, 922-928.
8. J.D. Taylor, J.I. Steinfeld and J.W. Tester. Experimental Measurement of the Rate of Methyl tert-Butyl Ether Hydrolysis in Sub- and Supercritical Water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 40, 67-74.
9. T.M. Aida, T. Sato, G. Sekiguchi, T. Adschiri and K. Arai. Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water-phenol mixtures, Fuel, 2002, 81, 1453-1461.
10. P.G. Hatcher. Chemical structural studies of natural lignin by dipolar dephasing solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance, Organic Geochemistry, 1987, 11, 31-39.
11. H.H. Nimz, D. Robert, O. Faix and M. Nemr. Carbon-13 NMR Spectra of Lignins, 8. Structural Differences between Lignins of Hardwoods, Softwoods, Grasses and Compression Wood, Holzforschung, 2009. 35, 16-26.
12. H.D. Ludemann and H. Nimz. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of lignins, Biochemical and Biophysical Research Communications, 1973, 52, 1162-1169.
13. C.G. Boeriu, D. Bravo, R.J.A. Gosselink and J.E.G. van Dam. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, Industrial Crops and Products, 2004, 20, 205-218.
14. M. Siskin and A.R. Katritzky. A review of the reactivity of organic compounds with oxygen-containing functionality in superheated water, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 54, 193-214.
15. J.M.L. Penninger, R.J.A. Kersten and H.C.L. Baur. Reactions of diphenylether in supercritical water-mechanism and kinetics, The Journal of Supercritical Fluids, 1999, 16, 119-132.
16. M.T. Klein, L.A. Torry, B.C. Wu, S.H. Townsend and S.C. Paspek. Hydrolysis in supercritical water: Solvent effects as a probe of the reaction mechanism, The Journal of Supercritical Fluids, 1990, 3, 222-227.
17. M. Kleinert and T. Barth. Phenols from Lignin, Chemical Engineering & Technology, 2008, 31, 736-745.
18. T. Adschiri, R. Shibata, T. Sato, M. Watanabe and K. Arai. Catalytic Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene through Partial Oxidation and a Water-Gas Shift Reaction in Supercritical Water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37, 2634-2638.
19. H.E. Jegers and M.T. Klein. Primary and secondary lignin pyrolysis reaction pathways, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1985, 24, 173-183.