

크라프트 리그닌의 염기 촉매 분해(BCD)에 의한 부산물의 조성 분석*1

김석주*2 · 김용식*2†

The analysis of products from base-catalyzed depolymerization of kraft lignin*1

Seok Ju Kim*2 · Yong Sik Kim*2†

요 약

본 연구는 크라프트 리그닌의 염기 촉매 분해(Based Catalyst Depolymerization, BCD)반응에서 생성되는 반응물의 화학적 특성을 조사하였다. 초임계 메탄올을 용매로 하고 염기 촉매로 사용한 NaOH의 농도를 7.5, 3.25, 6.13%로 변화를 주었다. BCD 반응물에서 불용성 고형 부산물, 수용성 부산물과 각 부산물에서 diethyl ether로 추출하여 DEE-1, DEE-2를 얻었고 그 화학적 조성을 분석하였다. 실험 결과 염기의 농도가 높아질수록 불용성 고형 부산물이 많이 생성된 반면 수용성 분액분의 수율은 낮아졌으나 DEE 추출분의 수율은 차이가 없었다. 불용성 부산물에서 추출한 DEE-1은 GC/MS 분석 결과 BHT외에 페놀성 화합물은 검출되지 않았다. 대부분의 저분자 리그닌 분해 산물은 DEE-2에서 GC/MS를 사용하여 30개 이상의 피크가 관찰되었고 21개 성분이 확인되었다. 7.5와 3.25%의 NaOH를 사용한 반응의 DEE-2 주성분은 catechol (20.3, 17.7%), 4-methylcatechol (18.2, 15.6%), 3-methoxycatechol (9.6, 14.5%), syringol (8.9, 10.9%)등으로 주로 catechol 계열의 화합물이었다. 1.63%의 NaOH를 사용한 반응의 DEE-2 주성분은 syringol (22.3%), isovanillic acid (12.6%), 3-methoxycatechol (12.1%), 4-methylcatechol (11.7) 등으로 나타났다. 염기의 농도가 저분자 페놀성 화합물들의 전체적인 수율에는 영향이 없었지만 3.25와 1.63%의 농도를 경계로 성분 조성에 큰 영향을 주는 것을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT

The based-catalyzed depolymerization (BCD) of kraft lignin isolated from black liquor which the chemical pulping of a mixture of various Southeast Asia hardwood chips was carried out in a

*1 접수 2013년 10월 21일, 채택 2013년 11월 27일

*2 국립산림과학원 화학미생물과, Division of Wood Chemistry & Microbiology, Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute, Seoul, 130-712, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 김용식(email: yskim@forest.go.kr)

batch reactor in the presence of different NaOH concentrations with supercritical methanol. The S:G ratio of the kraft lignin determined by pyrolysis-GC/MS analysis turned out roughly 1.4:1 and main products were vanillic acid, syringol and 3-methoxy catechol. The diethyl ether extracts as phenolic monomers from BCD reaction were produced similar yield among different NaOH concentrations. The 21 compounds were identified by GC/MS analysis in all experiments and major products were catechol, 3-methoxycatechol, 4-methylcatechol, syringol and isovanillic acid. However, it had been shown to be different monomer contents depending on the dosage of NaOH. Catechol, 4-methylcatechol and 3-methoxycatechol were shown to be the dominant monomer from BCD reaction using 7.5 and 3.25% of NaOH concentration whereas syringol, isovanillic acid, 3-methoxycatechol and 4-methylcatechol were determined to be the most typical products under the condition of 1.63% NaOH.

Keywords: kraft lignin, based-catalyzed depolymerization (BCD), pyrolysis, GC/MS analysis

1. 서 론

목질계 바이오매스는 자연계에 풍부하고 재생가능하며 탄소 순환 측면에서 비교적 친환경적이라는 장점 때문에 화석 연료에서 생산되는 연료나 화학물질들의 가격 상승과 공급 불안정이라는 경제성 문제와 온실 가스 배출 등의 환경적인 문제들에 대한 해결방안으로 큰 관심을 받고 있다(E. A. B. Silva *et al.*, 2009; H. Yang *et al.*, 2007). 리그닌은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 함께 목질계 바이오매스를 이루는 주성분으로써 목질계 바이오매스 건중량의 20~40%를 차지하고 있다(M. P. Pandey *et al.*, 2011; V. M. Roberts *et al.*, 2011). 이러한 리그닌은 바이오 에너지 산업이나 펄프 제지 산업에서 대량의 부산물로서 얻어짐에도 불구하고, 리그닌 발생량의 2~5% 정도만이 직접연소를 위한 연료로 쓰이거나 상업적으로 이용되고 있다(Kleinert *et al.*, 2008; Kalda *et al.*, 2002). 리그닌은 3개의 phenylpropanoid 단량체인 *p*-coumaryl-, coniferyl- 및 sinapyl alcohol이 가교결합으로 복잡하게 분지되어 있는 고분자이고 수종과 조직에 따라 단량체의 조성 과 메톡시기의 함량이 다양하게 구성되어 있다(Fengel *et al.*, 1989). 그러므로 리그닌을 저분자 화합물로 분해하고 변환공정을 거치면 고부가가치를 지닌 방향족 화합물들의 생산이 기대되며, 화석연료로부터 얻고 있는 페놀성 화학물질들의 일부를 대체

할 높은 잠재성을 가지고 있다(A. Vigneault *et al.*, 2007; J. E. Miller *et al.*, 2002; J. S. Shabtai *et al.*, 2001; J. S. Shabtai *et al.*, 1999). 따라서 리그닌의 고부가가치 화학물질 생산을 위해서는 리그닌의 분해 산물들에 대한 화학적 특성을 충분히 이해하는 것이 선행되어야 한다. 이 때문에 수십년 전부터 리그닌의 다양한 방법의 분해 및 변환 공정에 대한 연구를 지속적으로 수행해 왔으며, 최근 초임계 상태의 알코올과 염기 촉매를 사용한 염기 촉매 분해(Base Catalyzed Depolymerization, BCD)를 하여 리그닌을 분해하고 보다 가치 있는 분해산물로 변환하는 연구들이 진행되고 있다.

Shabtai 등(1999)은 270~290°C에서 초임계 메탄올 또는 에탄올과 다양한 염기를 촉매로 하여 리그닌을 분해하고 350~385°C의 고온에서 hydrodeoxygenation 촉매를 사용하여 개질된(reformulated) 가솔린 성분으로 변환시키는 방법을 제안하였다. 또한 Roberts 등(2011)은 유기용매 추출 리그닌(organo-solve lignin)을 BCD 반응하여 리그닌의 11~23%를 oil 성분으로 변환하였고 중합반응 저해제로 봉산을 첨가하여 52%까지 수율을 증가하였다고 보고하였다. 이는 리그닌의 BCD 반응에서 페놀성 화합물 보다는 C-7~10의 긴 탄화수소 사슬을 가진 alkylbenzene 화합물로 변환하는 것을 주목적으로 한 것이다. Miller 등(1999)은 침엽수재의 크라프트 리그닌과 에탄올로 추출된 organosolv 리그닌을 KOH/

EtOH을 사용하여 BCD 반응으로 분해하고, 그 분해 산물을 anisole, phenole, guaiacol, phenyl ether, benzyl phenyl ether, 2,3-dihydrobenzofuran, biphenyl 등을 표준 물질로 하여 비교 분석함으로써 BCD 반응이 phenyl ether linkage를 효과적으로 분해한다는 결과를 얻었다. Vigneault 등(2007)은 aspen lignin의 BCD 산물을 액체 크로마토그래피법과 증류법을 사용해서 12종의 화합물을 분리 정제하는 등 고부가가치를 지닌 페놀성 화합물을 얻기 위한 연구도 진행되고 있다.

본 연구에서는 초임계 메탄올과 농도를 달리한 염기 촉매로서 NaOH를 사용하여 크라프트 리그닌을 BCD 반응으로 분해하였으며, 그 부산물들의 기초적인 화학적 조성을 조사함으로써 다음 과정에서 다양한 촉매 반응을 이용하여 부가가치가 높은 저분자 페놀성 화합물로 변환하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

실험에 사용된 공시재료는 다양한 종류의 동남아시아산 활엽수종들을 사용하여 크라프트 펄프를 생산하는 무림 P&P(Moorim Pulp & Paper Co., Korea)에서 얻은 흑액에서 추출한 크라프트 리그닌을 사용하였다. 크라프트 리그닌은 흑액에 진한 염산을 넣어 pH 2.0으로 맞춘 다음 감압 여과하면서 탈이온수(Deionized water)를 사용하여 염산을 제거하고 여과액을 동결건조하여 얻었다.

실험에 사용된 모든 시약은 analytical 등급을 사용하였다. 성분 확인을 위해 guaiacol, 3-methoxycatechol, 4-methylcatechol, 1,2,3-trimethoxybenzene, vanillin, isovanillic acid, syringaldehyde, acetosyringon, 2-methoxy-4-methylphenol, 4-ethyl-2-methoxyphenol, catechol, syringol, 3,4-dimethoxyphenol, acetovanillone, phenol 등을 구입하여 표준 물질로 사용하였다.

2.2. 크라프트 리그닌의 특성 분석

2.2.1. 크라프트 리그닌 함량 분석

리그닌 함량은 TAPPI T 222 om-02 (2004) 방법을 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 크라프트 리그닌 분자량 분석

분자량 분석은 크라프트 리그닌을 아세틸화 한 다음 GPCmax system (Viscotek, USA)를 사용하여 분석하였다. 컬럼은 PLgel 5 μ m Guard column 및 3개의 PLgel 5 μ m MIXED-C column을 연결하였고, Tetrahydrofuran (THF)를 분석 용매로 하여 0.7 m ℓ /min의 유속으로 Wyatt Optical T-rEX RI와 Wyatt Dawn Heleos-II Multi-Angle Light Scattering (MALS) detector (USA)를 사용하여 분자량을 측정하였다.

2.2.3. 크라프트 리그닌 원소분석

크라프트 리그닌의 원소조성비는 BBOT를 표준 물질로 하여 Flash EA 1112 (Thermo Electron Corporation, Italy)를 사용하여 측정하였다. 탄소(C), 질소(N), 수소(H), 황(S) 함량을 측정하였으며, 산소(O) 함량은 100%에서 C, N, H, S 함량을 뺀 값으로 계산하였다.

2.2.4. 크라프트 리그닌 열분해 분석

0.1 mg의 크라프트 리그닌을 475°C 조건에서 6초간 열분해하였으며, 열분해 산물 분석은 Agilent 5975C MSD와 FID를 병렬로 연결한 Agilent 7890A GC (USA)에 Double shot pyrolyzer PY-2020iD (Frontier lab. Ltd., Japan)를 장착하여 분석하였다. 분석용 칼럼으로 DB-5ms (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)을 사용하였다. 열분해기의 interface 온도는 325°C, FID 온도는 250°C, split는 100:1이었다. 오븐 온도는 40°C에서 3분간 유지한 후 4°C/min의 속도로 320°C까지 승온한 후 1분간 유지하였다. 질량분석기는 EI 방식으로 source는 70eV, Auxiliary line은 250°C이었다.

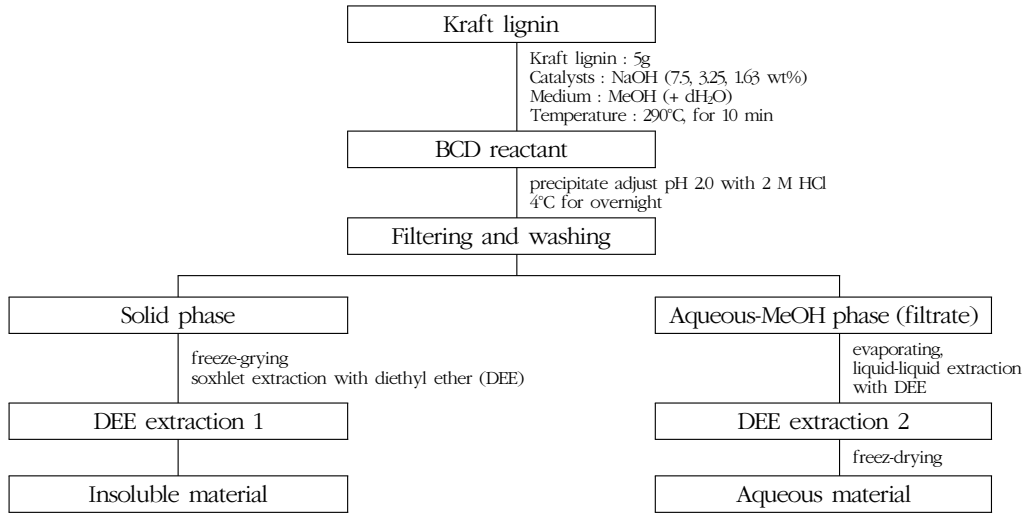


Fig 1. Schematic diagram of BCD procedure.

2.3. 염기 촉매 분해 (BCD)

BCD 반응은 Shabtai 등(1999)의 방법을 사용하였고 Fig. 1에 도시하였다. 6 g의 50 wt% NaOH 수용액(Acos organics, USA)과 34 g의 MeOH을 섞어서 7.5 wt%의 NaOH/MeOH 용액을 제조한 다음 32.5 g을 취해 5 g의 크라프트 리그닌을 담아놓은 플라스크에 넣었다. 완전하게 용해될 때까지 약 30~50 ml의 탈이온수를 천천히 첨가하면서 저어주었다. 그 후 700 ml 고온고압반응기(Hanwoul Engineering Inc., Korea)를 이용하여 290°C에서 10분간 반응하였다. 반응 전 반응 용기 내부는 질소로 치환하였고, 승온 중에는 100 rpm으로 교반하다가 290°C가 되면 500 rpm으로 교반 속도를 증가시켰다. 반응 용액은 2M의 염산을 사용하여 pH 2.0으로 맞추고 차가운 탈이온수를 넣어 침전시킨 다음 12시간 이상 냉장 상태로 정치하였다. 그 후 감압여과를 하여 유기 용액과 침전물을 분리하되 침전물은 탈이온수로 충분히 씻어주었다. 젖은 상태의 침전물은 동결건조 한 다음 diethyl ether (DEE)를 사용하여 속슬렛 추출을 하고, DEE 추출 용액은 감압증발기로 DEE를 제거한 다음 P₂O₅로 건조하였다(DEE-1). 속슬렛 여지에 남은 고형분은 60°C에서 건조하였

다. 한편 물이 포함된 여과액은 감압증발기를 사용하여 MeOH를 제거하고 DEE를 사용하여 3번 반복하여 분액여두 추출하였다. DEE 추출액은 모두 합친 다음 감압증발기를 이용하여 DEE를 제거하고 P₂O₅로 건조하였다(DEE-2). 남은 수용액 부분은 염을 제거하고 동결건조 하였다. 3.25 및 1.63 wt% NaOH/MeOH를 사용한 BCD 반응은 상기한 방법으로 진행하였다.

2.4. BCD 산물의 화학 조성 분석

BCD 반응 후 고형 및 수용성 부산물의 원소분석은 2.2.3의 방법과 동일하게 측정하였다.

유기 용매 추출분인 DEE-1과 DEE-2는 Agilent 5975C MSD와 FID를 병렬로 연결한 Agilent 7890A GC (USA)를 이용해 분석하였다. 염기 촉매 농도에 따른 분해 산물의 상대적인 함량을 비교하기 위해 시료를 5 mg/ml MeOH가 되도록 만들고 각 시료 1 ml에 내부 표준 물질로써 fluoranthene을 사용하였으며 1 mg/mL MeOH 용액을 10 µl 첨가하였다. 분석 칼럼으로 DB-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)를 이용하였다. 온도 조건은 70°C에서 유지 시간 없이 5 °C/min의 승온속도로 220°C까지 승온한

Table 1. Pyrolysates produced from GC-pyrolyzer of kraft lignin at 475°C

PN ^a	RT ^b (min)	Compounds	CA ^c % ¹	Origin ²
1	4.0~6.0	Gases include organic sulfur compounds	31.41 ± 0.7	
2	21.0	Phenol	0.89 ± 0.1	H, G, S
3	25.5	3-Methylphenol	1.12 ± 0.1	H
4	26.3	2-Methoxyphenol (guaiacol)	4.76 ± 0.1	G, S
5	30.2	2-Methoxy-3-methylphenol (3-Methylguaiacol)	0.61 ± 0.0	G, S
6	30.7	2-Methoxy-4-methylphenol (4-Methylguaiacol)	7.35 ± 0.3	G, S
7	33.6	3-Methoxy-1,2-benzenediol (3-Methoxycatechol)	9.16 ± 0.3	S ⁴
8	34.1	4-Ethyl-2-methoxyphenol (4-Ethylguaiacol)	2.39 ± 0.2	G
9	35.6	2-Methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol)	4.47 ± 0.2	G
10	36.9	2,6-Dimethoxyphenol (syringol)	9.71 ± 0.4	S
11	37.4	3,4-Dimethoxyphenol	1.20 ± 0.3	S
12	39.0	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin)	1.07 ± 0.0	G
13	40.4	4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid (vanillic acid)	10.32 ± 0.3	G
14	40.7	2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol (isoeugenol)*	1.80 ± 0.0	G, S
15	42.1	4-Hydroxy-3-methoxyphenylethanone (Acetovanillone)	0.88 ± 0.0	G
16	43.1	2-Methoxy-4-propylphenol (4-Propylguaiacol)	2.23 ± 0.1	G
17	43.5	2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol (isoeugenol)*	0.57 ± 0.0	G, S
18	44.5	4-Methyl-3,5-dimethoxybenzaldehyde	6.20 ± 0.7	S
19	45.7	2,6-Dimethoxy-4-(1-propenyl)phenol(4-Propenylsyringol)*	0.32 ± 0.0	S
20	47.8	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde (syringaldehyde)	1.08 ± 0.3	S
21	49.0	2,6-Dimethoxy-4-(1-propenyl)phenol	1.70 ± 0.1	S
22	50.1	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanone (acetosyringone)	0.79 ± 0.1	S

a. Peak number.

b. Retention time

c. Chromatogram area (relative area in percentage)

1) These were calculated by the areas of the corresponding peaks in the FID profile.

2) H:pyrolysate from *p*-hydroxyphenyl unit; G:pyrolysate from guaiacyl unit; S:pyrolysate from syringyl unit

3) * Denotes *cis* or *trans* form

4) Bold: Selected compounds used as markers for the determination of S/G ratio.

후 5분간 유지시키고, 2.5 °C/min의 승온속도로 300°C까지 승온하여 3분간 유지하였다. Injector와 auxiliary line과 FID는 모두 250°C였고, split은 20:1이었다. 질량분석기는 EI 방식으로 source는 70eV, Auxiliary line은 250°C이었다. 분리된 산물들

은 표준 물질의 FID의 retention time과 mass data 의 조각나기 패턴 일치 여부 및 NIST 라이브러리와 다른 연구 문헌의 조각나기 패턴 정보를 교차 분석 하여 결정하였다.

Table 2. Mass spectral data of kraft lignin monomers derived pyrolysis and BCD

Compounds	Mass spectral data (relative ion intensity, %)
Phenol ^{a,b,c}	94(M ⁺ , 100), 66(31), 65(24), 63(7), 95(M+1,6), 50(6)
Guaiacol ^{a,b,c,d}	109(100), 124(M ⁺ , 87), 81(69), 53(18), 52(10), 51(9)
1,2-Dimethoxybenzene ^a	138(M ⁺ ,100), 95(42), 77(41), 123(38), 65(21), 52(19)
Catechol ^{a,b}	110(M ⁺ ,100), 64(30), 63(16), 81(12), 92(10), 53(9), 111(M+1,6)
3-Methylcatechol ^b	124(M ⁺ 100), 78(68), 123(44), 77(24), 51(14), 106 (13)
3-Methoxycatechol ^{a,b,c,d}	140(M ⁺ ,100), 125(81), 97(52), 51(18), 79(12), 107(8)
4-Methylcatechol ^a	124(M ⁺ ,100), 123(57), 78(53), 77(19), 51(14), 107(11)
1,2,3-Trimethoxybenzene ^a	168(M ⁺ ,100), 153(65), 110(50), 125(36), 95(33), 93(22)
Syringol ^{a,b,c,d}	154(M ⁺ ,100), 139(48), 111(25), 96(25), 93(19), 65(14)
3,4-Dimethoxyphenol ^a	154(M ⁺ ,100), 139(67), 111(29), 65(12), 53(10), 71(8)
4-Ethylcatechol ^a	123(100), 138(M ⁺ ,26), 77(10), 124(8), 51(6), 91(6)
Vanillin ^{a,b,c,d}	151(100), 152(M ⁺ ,95), 123(53), 138(43), 81(27), 137(25), 109(21)
4,5-Dimethyl-1,3-benzendiol	138(M ⁺ ,100), 123(96), 137(50), 91(24), 77(23), 79(20), 107(18)
Vanillic acid ^b	168(M ⁺ ,100), 153(44), 125(27), 53(14), 169(11), 79(10)
Isovanillic acid ^a	168(M ⁺ ,100), 153(45), 125(28), 169(11), 79(11), 53(10)
Acetovanillone ^{a,c}	151(100), 166(M ⁺ ,44), 123(22), 152(10), 108(8), 52(8)
BHT ^a	205(100), 220(M ⁺ ,25), 206(16), 57(13), 145(11), 105(7)
3,4,5-Trimethoxy toluene	182(M ⁺ ,100), 167(58), 77(11), 168(11), 79(9), 107(9)
3,4-Dimethoxyphenyl acetone	151(100), 194(M ⁺ ,36), 152(12), 107(12), 77(10), 91(10)
Syringaldehyde ^{a,b,c,d}	182(M ⁺ ,100), 181(59), 167(16), 96(13), 111(11), 65(11)
2,6-Dihydroxy-4-methoxyacetophenone	167(100), 182(M ⁺ ,50), 139(20), 168(10), 65(8), 137(7)
Acetosyringon ^{a,b,c,d}	181(100), 196(M ⁺ ,51), 182(11), 153(10), 67(7), 123(7)
3-Methylphenol ^c	108(M ⁺ ,100), 107(96), 79(28), 77(21), 53(16)
3-Methylguaiacol ^{b,c}	123(100), 138(M ⁺ ,79), 77(32), 65(17), 67(16)
4-Methylguaiacol ^{a,b,d}	138(M ⁺ ,100), 123(95), 95(33), 67(21), 77(19)
4-Ethylguaiacol ^{a,b,d}	137(100), 152(M ⁺ ,51), 122(13), 91(10), 109(10)
4-Vinylguaiacol ^{b,d}	150(M ⁺ ,100), 135(86), 77(38), 107(38), 51(12)
4-Propylguaiacol ^{b,c}	137(100), 166(M ⁺ ,25), 138(11), 122(10), 77(6)
Isoeugenol ^{b,c}	164(M ⁺ ,100), 149(31), 91(28), 77(27), 103(25), 131(24)
4-Methyl-3,5-dimethoxybenzaldehyde	180(M ⁺ ,100), 165(40), 137(29), 77(18), 122(15), 91(12)
Syringaldehyde ^{a,b,c,d}	182(M ⁺ ,100), 181(61), 167(24), 111(22), 96(16), 93(15)
4-Propenylsyringol ^{a,b,d}	194(M ⁺ ,100), 179(24), 91(21), 77(19), 119(14), 79(14)

Basically identified by NIST library

a. - also identified by standard material's mass spectral data

b. - also identified as a mass spectral data by O. Faix *et al.* (1990)

c. - also identified as a mass spectral data by J. C. Leffingwell *et al.* (2013)

d. - also identified as a mass spectral data by C. F. Lima *et al.* (2008)

Table 3. Elemental composition in kraft lignin, insoluble material and aqueous material

	Elemental composition (wt%)				
	C	H	N	O ^a	S
kraft lignin	61.2	5.5	28.6	28.6	4.1
insoluble material	70.1	4.8	0.7	24.4	-
aqueous material	41.9	4.5	0.4	53.2	-

^a Oxygen content = 100 - (carbon + hydrogen + nitrogen + sulfur)

3. 결과 및 고찰

3.1. 크라프트 리그닌의 특성 분석

국내에서 생산되는 크라프트 펄프는 여러 종의 동남아산 활엽수들을 원료로 제조하기 때문에 본 연구에서 공시 재료로 사용한 크라프트 리그닌의 화학 조성을 리그닌 함량, 분자량, 열분해 산물 분석 및 원소 분석하여 조사하였다.

리그닌 함량 분석에서 산 가용성 리그닌은 $5.9 \pm 0.3\%$, Klason 리그닌은 $87.2 \pm 0.1\%$ 이었고 총 리그닌 함량은 $93.1 \pm 0.3\%$ 로 측정되었다. MALS를 사용하여 측정된 아세틸화 크라프트 리그닌 분자량은 수평균분자량(Mn)이 1.33×10^5 이고 다분산지수(PDI)는 1.93이었다.

열분해 산물 분석 결과는 Table 1에 나타냈고, 각 성분들은 분석된 피크의 조각나기 패턴(mass spectral fragmentation pattern)과 NIST library 및 다른 문헌의 해당 물질에 대한 조각나기 패턴을 교차 분석하여 그 결과를 Table 2에 제시하였다(O. Faix *et al.*, 1990; J. C. Leffingwell *et al.*, 2013; C. F. Lima *et al.*, 2008). 또한 FID 분석표의 상대 면적비를 사용하여 각 성분들의 상대적인 함량을 비교하였는데 열분해에 의해 가장 많이 생성된 성분은 vanillic acid로 나타났으며 2,6-dimethoxyphenol (syringol), 3-methoxy-1,2-benzenediol (3-methoxycatechol), 2-methoxy-4-methylphenol (4-methylguaiacol), 4-methyl-3,5-dimethoxybenzaldehyde, 2-methoxyphenol (guaiacol), 2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol) 등의 순으로 검출되었다. 이러한 경향은

J. C. Río 등(2001)이나 I. Brodin (2009)의 활엽수 유래 크라프트 리그닌의 열분해 분석 결과들과 유사하였다. A. E. Harman-Ware 등에 따르면 coniferyl alcohol unit (guaiacyl, G)의 주요 열분해 산물은 guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-vinylguaiacol, vanillin, vanillic acid, 2-Methoxy-4-propylphenol (4-propylguaiacol) 등이고 sinapyl alcohol unit (syringyl, S)의 주요 열분해 산물은 3-methoxycatechol, syringol, 4-methyl-3,5-dimethoxybenzaldehyde, *cis* 혹은 *trans*-2,6-dimethoxy-4-(1-propenyl)phenol (isoeugenol) 등이며, Table 1에 그 분류를 표시하였다. 중복되는 성분을 제외하고 계산한 S:G 비율은 대략 1.4:1로써 비교적 syringyl unit이 많음이 확인되었다. 이 수치는 일반적으로 알려져 있는 활엽수종 리그닌의 S:G 비율(1~1.6:1)과 차이가 없는 것이다(J. Zakzeski *et al.*, 2010).

크라프트 리그닌의 원소조성은 C 61.22%, H 5.52%, N 0.6%, S 4.08%, O 28.58%으로 분석되었다(Table 3). 열분해 분석에서는 질소 화합물이 검출되지 않았지만 원소 조성 결과를 보면 미량의 질소 화합물이 함유되어 있다고 판단되며, CH₃SH, CH₃-S-CH₃과 같은 황을 함유한 알킬화합물이 열분해 분석에서 관찰되었다.

3.2. BCD 산물 분석

3.2.1. Mass balance

BCD 반응 후 4가지 분리분의 mass balance를 Table 4에 표시하였다. DEE 추출물은 암갈색을 띠고 매우 점성이 높은 액상을 띠며 전체 반응물에서

Table 4. Mass balance of BCD products at 290°C

Products fraction	Yield (wt%)		
	7.5% NaOH	3.25% NaOH	1.63% NaOH
diethyl ether extracts (DEE-1;DEE-2)	25.0 ± 16 (10.7 ± 17; 14.3 ± 15)	26.9 ± 4.4 (9.9±0.4; 17.0±15)	27.8 ± 0.4 (9.6 ± 0.1; 18.2 ± 0.3)
insoluble material	43.2 ± 27	42.2 ± 3.4	24.4 ± 0.7
aqueous material	19.9 ± 3.9	17.9 ± 4.7	35.8 ± 4.1
lost via gaseous phase ^a	11.9 ± 2.7	14.1 ± 4.2	12.1 ± 1.7

^a gaseous phase = 100 - (diethyl ether extracts + insoluble material + aqueous material)

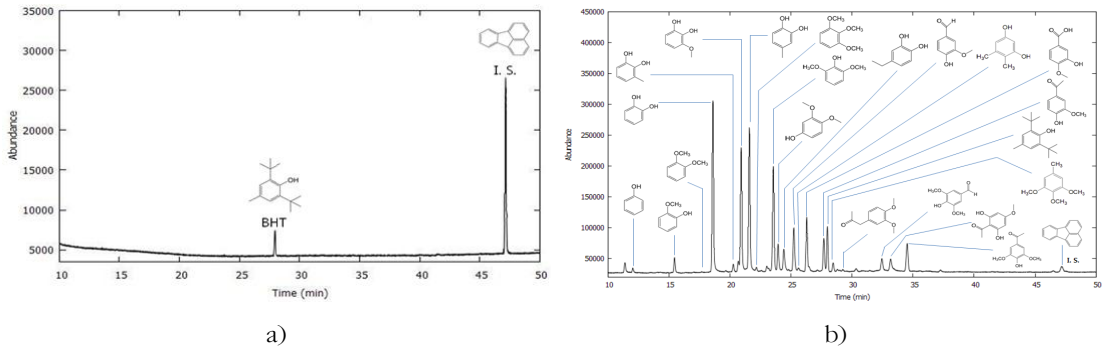


Fig. 2. GC chromatogram of a) DEE-1 and b) DEE-2 extracts from BCD reaction using 3.25% of NaOH concentration.

25~28%를 차지하였다. 7.4, 3.25, 1.63%의 NaOH 농도에 따른 차이는 없었다.

불용성 고형 부산물(insoluble phase)은 재나 탄과 같은 검은색을 띠고 분말형태로 부스러지기 쉬운 고체상 물질로서 물론만 아니라 일반적으로 사용하는 대부분의 유기용매에 불용성이었다. NaOH의 농도를 7.5 또는 3.25%로 한 BCD 반응에서는 40%이상이었으나 1.63%의 낮은 농도에서는 24% 정도로 줄어들었다. 그리고 원소 조성(Table 3)을 보면 황 원소는 검출되지 않았고 탄소함량이 70%로 증가했는데 이러한 특징들로 보아 이 물질이 BCD 반응 중에 강력하게 중합(condensation)된 고분자이거나 리그닌 유래의 char인 것으로 판단된다.

수용액 분석분은 불용성 고형 부산물과 같이 유기용매에 의해 추출되지 않는 화합물과 염으로 이루어져 있는데, 염을 제거한 수용성 분은 갈색을 띠었다.

7.5와 3.25%의 NaOH로 반응한 경우 약 19%정도의 수율이 나온 반면, 1.63%의 낮은 NaOH 농도를 사용했을 때는 약 36%로 높아졌다. 따라서 NaOH의 농도는 저분자 화합물보다는 불용성 고형 부산물이나 수용성 분의 양에 영향을 주는 것으로 나타났다. 수용성 부산물의 원소 조성은 크라프트 리그닌이나 불용성 고형 부산물에 비해 탄소가 41.9%로 적고 산소가 53.2%로 매우 높은 함량을 가지고 있는 것이 특징적이며 황 원소는 검출되지 않았다.

3.2.2. DEE 추출물의 분석

저분자 페놀성 화합물들이 유기용매에 잘 용해되기 때문에 DEE 추출물은 BCD 반응에 의해 생성된 페놀성 화합물 단량체들을 함유할 것으로 예상하였다. DEE-1과 DEE-2의 GC/MS 분석 결과를 Fig. 2에 도시하였다. DEE-1은 butylated hydroxytoluene

Table 5. Monomer identification of DEE-2 extracts determined by GC/MS analysis

PN ^a	RT ^b (min)	Compounds	Chromatogram area % ¹⁾		
			7.5 ²⁾	3.25	1.63
1	121	Phenol	0.4	0.5	0.8
2	15.4	2-Methoxyphenol (guaiacol)	0.8	1.5	0.5
3	17.1	1,2-Dimethoxybenzene	0.6	0.1	trace
4	18.5	1,2-Benzenediol (catechol)	20.3	17.7	8.6
5	20.4	3-Methylcatechol	2.2	1.0	1.2
6	20.8	3-Methoxycatechol	9.6	14.5	12.1
7	21.6	4-Methylcatechol	18.2	15.6	11.7
8	22.2	1,2,3-Trimethoxybenzene	trace	0.6	0.8
9	23.5	2,6-Dimethoxyphenol (syringol)	8.9	10.9	22.3
10	23.9	3,4-Dimethoxyphenol	2.5	3.0	5.4
11	24.4	4-Ethylcatechol	4.5	3.1	2.7
12	25.1	Vanillin	5.9	3.9	3.8
13	25.5	4,5-Dimethyl-1,3-benzenediol	1.4	0.7	1.0
14	26.2	Isovanillic acid	5.2	5.8	12.6
15	27.5	Acetovanillone	4.2	3.5	2.8
16	27.9	Butylated hydroxytoluene (BHT)	2.9	3.9	2.9
17	28.4	3,4,5-Trimethoxy toluene	0.9	1.0	2.0
18	29.1	3,4-Dimethoxyphenyl acetone	0.4	0.4	0.5
19	32.4	Syringaldehyde	0.8	2.2	0.6
20	33.0	2,6-Dihydroxy-4-methoxyacetophenone	2.2	2.3	1.8
21	34.5	Acetosyringon	2.7	3.4	2.2
		Unidentified compounds	5.4	4.4	3.7

a. Peak number

b. Retention time

1) These were calculated by the areas of the corresponding peaks in the FID profile.

2) Concentration of NaOH solution

(BHT) 이외에 특징적으로 검출된 성분이 없었는데, 불완전하게 분해된 비휘발성 올리고머 또는 고분자들이 DEE-1의 주성분을 이루고 있기 때문에 추측된다.

대부분의 분해 산물들은 DEE-2에서 검출되었는데, 30개의 피크가 나타났고 21종의 폐놀성 화합물

이 확인되었으며 그 결과를 Table 5에 제시하였다. 성분의 정성분석은 열분해 산물 분석과 마찬가지로 분석된 피크의 조각나기 패턴과 표준 물질의 조각나기 패턴, NIST library 및 다른 문헌의 해당 물질에 대한 조각나기 패턴을 교차 분석하였다(Table 2; O. Faix *et al.*, 1990, J. C. Leffingwell *et al.*, 2013, C.

F. Lima *et al.*, 2008). 주성분들은 2-benzenediol (catechol), 3-methoxycatechol, 4-methylcatechol, syringol, isovanillic acid 등으로 나타났으며, 휘발성 올리고머나 고분자들은 검출되지 않았다. 7.5와 3.25% NaOH를 사용한 BCD 반응의 DEE-2는 catechol이 각각 20.3, 17.7%로 가장 많이 검출되었고, 4-methylcatechol, 3-methoxycatechol 순으로 높게 나타나는 등 catechol류의 화합물들(각각 50.3, 48.8%)이 높게 측정되었다. 반면에 1.63% NaOH에서는 syringol이 22.3%로 가장 많이 생성된 화합물이었고 상대적으로 catechol계열 화합물들은 33.5%로 낮아졌다. 그리고 isovanillic acid, 3-methoxycatechol, 4-methylcatechol 순으로 높게 검출되었는데, syringol과 더불어서 isovanillic acid가 다른 NaOH 농도의 반응에서보다 상당히 높게 측정된 것이 특징적이었다. Catechol, 4-methylcatechol, vanillin, acetovanillin 등은 NaOH의 농도가 높을수록 함량이 증가하였고 syringol과 isovanillic acid는 감소하는 경향이 있었다. 상기한 결과들에 따르면, 3.25와 1.63%의 NaOH 농도 사이에서 BCD 반응 중 분해산물과 리그닌의 화학적 구조가 크게 변형되는 것으로 판단된다.

Shabtai 등(1999)에 따르면 BCD 반응 도중이나 종료된 후에 황이 모두 가스 형태로 제거된다고 했는데 본 실험에서도 DEE 추출물의 분석에서 황 화합물은 검출되지 않았고 앞서 불용성 고형 부산물과 수용성 부산물의 원소 분석에서도 황이 검출되지 않은 결과로 미루어 황 원소는 가스 형태로 모두 방출된 것으로 판단된다.

4. 결 론

초임계 상태의 메탄올과 서로 다른 농도의 NaOH (7.5, 3.25, 6.13%)를 염기 촉매로 사용하여 크라프트 리그닌을 염기촉매분해 했으며, 반응물에서 불용성 고형 부산물, 수용성 부산물 및 두 부산물로부터 각각 DEE 추출분을 얻고 화학적 조성을 조사하였다. 실험 결과 염기의 농도가 높아질수록 불용성 고형 부산물이 많이 생성된 반면 수용성 분액분의 수

율은 낮아졌고, DEE 추출분 수율은 차이가 없었다. 불용성 부산물에서 추출한 DEE-1은 BHT외에 다른 성분은 검출되지 않았다. 대부분의 저분자 리그닌 분해 산물은 DEE-2에서 관찰되었고 21개 페놀성 화합물이 확인되었다. 7.5와 3.25%의 NaOH를 사용한 DEE-2의 주성분은 catechol (20.3, 17.7%), 4-methylcatechol (18.2, 15.6%), 3-methoxycatechol (9.6, 14.5%), syringol (8.9, 10.9%) 등으로 주로 catechol 계열의 화합물이었다. 1.63%의 NaOH를 사용한 DEE-2의 주성분은 syringol (22.3%), isovanillic acid (12.6%), 3-methoxycatechol (12.1%), 4-methylcatechol (11.7) 등으로 나타났다. 염기의 농도가 저분자 페놀성 화합물들의 전체적인 수율에는 영향이 없었지만 3.25와 1.63%의 농도를 경계로 성분 조성에 큰 영향을 주는 것을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Silva, E. A. B., M. Zabkova, J. D. Araújo, C. A. Cateto, M. F. Barreiro, M. N. Belgacem, and A. E. Rodrigues. 2009. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from kraft lignin. *Chem. Eng. Res. Des.* 87(9): 1276~1292
2. Yang, H., R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12-13): 1781~1788.
3. Kleinert, M. and T. Barth. 2008. Phenols from lignin. *Chem. Eng. Technol.* 31(5): 736~745.
4. Kalda, J. F., S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere, and W. Griffith, 2002. Lignin-based carbon fiber for composite fiber applications. *Carbon* 40: 2913~2920.
5. Fengel, D., and G. Wegener. 1989. *Wood:chemistry, ultrastructure, reactions.* Walter de Gruyter. pp. 132~135.
6. Pandey, M. P., and C. S. Kim. 2011. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chem. Eng. Technol.* 34(1): 29~41.
7. Vigneault, A., D. K. Johnson, and E. Chornet. 2007. Base-catalyzed depolymerization of lignin: sepa-

- ration of monomers. *Can. J. Chem. Eng.* 85: 906~916.
8. TAPPI method T 222 om-02. 2004. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI Press, Atlanta, USA.
 9. Roberts, V. M., V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, and J. A. Lercher. 2011. Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. *Chem. Eur. J.* 17: 5939~5948.
 10. Shabtai, J. S., W. W. Zmierzak, and E. Chornet. 1999. "Process for conversion of lignin to re-formulated hydrocarbon". U.S. Patent 5959167.
 11. Shabtai, J. S., W. W. Zmierzak, and E. Chornet. 2001. "Process for conversion of lignin to re-formulated, partially oxygenated gasoline". U.S. patent 6172272.
 12. Harman-Ware, A. E., M. Crocker, A. P. Kaur, M. S. Meier, D. Kato, and B. Lynn. 2013. Pyrolysis-GC/MS of sinapyl and coniferyl alcohol. *J. Anal. appl. Pyrolysis.* 99: 161~169.
 13. del Río, J. C., A. Gutiérrez, J. Romero, M. J. Martínez, and A. T. Martínez. 2001. Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by PY-GC/MS. *J. Anal. appl. Pyrolysis.* 58-59: 425~439.
 14. Ida Brodin. 2009. Chemical properties and thermal behavior of kraft lignins, Licentiate Thesis. KTH Chemical science and engineering. p. 30.
 15. Zakzeski, J., P. C. A. Bruijninx, A. L. Jogerius, and B. M. Weckhuysen. 2010. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews* 110: 3552~3559.
 16. Miller, J. E., L. Evans, A. Littlewolf, and D. E. Trudell. 1999. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel* 78: 1363~1366.
 17. Miller, J. E., L. R. Evans, J. E. Mudd, and K. A. Brown. 2002. "Batch microreactor studies of lignin depolymerization by bases. 2. Aqueous solvents". report, Sandia National Laboratories, Albuquerque. NM.
 18. Leffingwell, J. C., E. D. Alford, and D. Leffingwell. 2013. Aroma constituents of a supercritical CO₂ extract of Kentucky Dark Fire-Cured Tobacco. *Leffingwell Reports* 5(1): 1~21.
 19. Faix, O., D. Meier, and I. Fortman. 1990. Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48: 281~285.
 20. Lima, C. F., L. C. A. barbosa, C. R. Marcelo, F. O. Silverio, and J. L. Colodette. 2008. Comparison between analytical pyrolysis and nitrobenzene oxidation for determination of syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus spp*. *Lignin. BioResources* 3(3): 701~712.