

초임계 에탄올과 루테늄 촉매에 의한 초본 리그닌의 오일화 반응¹

박 지 수² · 김 재 영² · 최 준 원^{3,†}

Degradation of Plant Lignin with The Supercritical Ethanol and Ru/C Catalyst Combination for Lignin-oil¹

Jeesu Park² · Jae-Young Kim² · Joon Weon Choi^{3,†}

요 약

본 연구에서는 초임계 에탄올 및 Ru/C 촉매를 이용하여 초본류 바이오매스 유래 아시아인 리그닌을 효과적으로 분해 하였으며, 분해 생성된 리그닌오일의 물리화학적 특성을 다양한 분석방법을 이용하여 조사하였다. 리그닌오일의 수율은 반응온도가 250℃에서 350℃로 상승함에 따라 89.5 wt%에서 32.1 wt%로 감소하는 경향을 보였지만 분자량 및 다분산지수는 350℃ 조건에서 아시아인 리그닌(3698Da, 2.68) 대비 각각 85%, 44% 감소하여 효과적인 탈중합 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 리그닌오일의 GC/MS 분석 결과 guaiacol, 4-ethylphenol, 4-methylguaiacol, syringol, and 4-methylsyringol 등 단량체 수준의 페놀화합물은 반응온도가 증가할수록 24.1 mg/g of lignin (250℃)에서 64.8 mg/g of lignin (350℃)으로 증가하였으며, 반응기 내부에 수소가스와 촉매(Ru/C)를 첨가하였을 때 최대 76.1 mg/g of lignin 수준까지 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 한편 리그닌오일의 원소분석 결과 반응온도가 증가함에 따라 탄소함량은 증가한 반면 산소함량은 점차 감소하였으며, 이를 통해 아시아인 리그닌 탈중합 공정 중 수첨탈산소반응 및 수소첨가반응이 진행됨을 간접적으로 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Asian lignin was efficiently depolymerized with supercritical ethanol and Ru/C catalyst at various reaction temperature (250, 300, and 350℃). Lignin-oil was subjected to several physicochemical analyses such as GC/MS, GPC, and elemental analysis. With increasing reaction temperature, the yield of lignin-oil decreased from 89.5 wt% to 32.1 wt%. The average molecular weight (Mw) and polydispersity index (Mw/Mn) of lignin-oil obtained from 350℃ (547Da, 1.49) dramatically decreased compare to those of original asian lignin (3698Da, 2.68). This is a clear evidence of

¹ Date Received October 28, 2014, Date Accepted December 10, 2014

² 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부. Department of Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

³ 서울대학교 국제농업기술대학원/그린바이오연구원. Graduate School of International Agricultural Technology and Institute of Green-Bio Science and Technology, Pyeonchang 232-916, Korea

[†] 교신저자(Corresponding author) : 최준원(e-mail: cju@snu.ac.kr)

lignin depolymerization. GC/MS analysis revealed that the yield of monomeric phenols involving guaiacol, 4-ethylphenol, 4-methylguaiacol, syringol, and 4-methylsyringol increased with increasing reaction temperature, and these were mostly produced with applying hydrogen gas and Ru/C catalyst (76.1 mg/g of lignin). Meanwhile, the carbon content of lignin-oil increased whereas the oxygen content decreased with increasing reaction temperature, suggesting that hydrodeoxygenation was significantly enhanced at higher temperature.

Keywords : lignin, depolymerization, supercritical ethanol, Ru/C, phenols

1. 서 론

리그닌은 목재를 구성하는 주요 물질 중 하나로 수종에 따라 약 15~30% 정도를 차지하며, 셀룰로오스 다음으로 지구상에 가장 많이 존재하는 천연고분자이다. 리그닌은 바이오매스 내에 다른 고분자인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 물리적, 화학적 결합을 하고 있다. 리그닌은 페닐프로판 단위체(C₆C₃)인 p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, sinapyl alcohol 간의 B-O-4, α-O-4, 4-O-5, B-B, 5-5 등 다양한 공유결합을 통해 구성되며 식물 세포벽 내에서 3차원의 무정형성 구조를 형성하고 있다(Brunow와 Lundquist 2010). 리그닌은 목질계 바이오매스의 셀룰로오스를 선택적으로 활용하는 바이오에탄올 산업 및 바이오리파이너리에서 부산물로 발생한다. 본 연구에서 사용한 아시아인 리그닌은 초본류(wheat straw, sarkanda grass) 바이오매스의 soda pulping 처리를 통해 생산되었다. Wild 등(Wild 등 2012)에 의하면, wheat straw의 경우 곡물 생산에서 매년 5.29억 톤의 부산물로써 발생되며 그중, 아시아 지역에서 발생하는 초본류의 비율은 43%로 가장 발생량이 높다. 따라서 이는 양적이거나 가격적인 측면에서 펄프 및 종이 생산의 원료로써 크게 주목받고 있으며 이에 따라 공정으로부터 발생하는 부산물인 초본 리그닌의 양 또한 점차적으로 증가 하고 있다. 하지만 이 중 2%만이 고부가가치 생산품으로 전환되며 나머지는 공정에 필요한 열로 태우는 용도로만 이용되고 있다(Regauskas 등 2006). 앞서 언급한 바와 같이 리그닌은 페놀성 고분자이기 때문에 페놀화합물, 플라스틱, 레진, 접착제, 분산제, 탄소섬유 등 다양한 분야에 적용될 수 있다. 특히 기존의 석유화학 산업에서만 생

산되던 다양한 페놀화합물을 친환경 소재인 리그닌으로 대체하려는 연구가 전 세계적으로 활발히 수행 중이다(Amen-Chen 등 2001). 하지만 아직 국내에서는 리그닌 활용 관련 연구는 매우 미비한 실정이며 특히 효과적인 탈중합 공정을 통한 고부가가치 페놀화합물 생산에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 선행연구에 의하면 리그닌 탈중합을 통해 생산되는 주요 생산물은 액상의 리그닌오일, 고상의 탄, 그리고 비응축성 가스로서 이들의 수율 및 화학적 특성은 반응 온도, 반응 시간, 수소 분압, 촉매 유무 및 용매 종류 등에 기인한다고 알려져 있다(Madhav Prasad Pandey 등 2010). 이 중 리그닌오일은 고부가가치 페놀화합물을 비롯하여 고분자량의 페놀성분 및 방향족 탄화수소, 지방산 등이 물리/화학적으로 혼합된 액상의 물질로 리그닌에 비해 상대적으로 균일한 크기를 가지며 유기용매에 대한 용해성이 높아 바이오리파이너리 분야에 적용 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다(Kim 등 2014).

따라서 본 연구에서는 미래 바이오리파이너리 분야에서 다량의 부산물로 발생하게 될 아시아인 리그닌의 활용방안으로써 아시아인 리그닌의 탈중합 반응을 통해 리그닌오일을 생산하고자 하였다. 효과적인 공정개발의 측면에서 높은 열전달성, 높은 분산도, 수소 공여 특성 등의 장점을 갖는 초임계 에탄올을 반응용매로 사용하였으며 수첨탄산소반응/수소첨가반응에 특화된 루테늄 촉매(Ru/C)가 아시아인 리그닌의 탈중합 특성에 미치는 영향을 조사하였다(Brands 등 2002). 또한 생산된 리그닌오일의 물리화학적 특성을 다양한 분석방법(원소분석, GPC, GC/MS 등)을 통해 분석하였다.

Table 1. Experimental design layout using different reaction conditions

Sample	Reaction condition				
	Temp. (°C)	Solvent (mℓ)	Cat. (metal)	Cat. loading (g)	Initial H ₂ pressure (MPa)
N-250	250		-	-	-
N-300	300		-	-	-
N-350	350	EtOH 20	-	-	-
H2-350	350		-	-	3
Ru-H2-350	350		Ru/C	0.025	3

Lignin: 0.5 g; time: 40 min

2. 재료 및 실험방법

2.1. 공시재료 및 촉매

본 연구에서 사용한 아시안 리그닌은 Granit Research and Development SA로부터 구입하여 사용하였으며 이는 초본계 바이오매스(wheat straw와 sarkanda grass)의 soda pulping 처리를 통해 생산되었다. 반응촉매로는 수첨탈산소반응 및 수소첨가 반응에 특화된 Ru/C (5 wt%)를 선택하였으며 이는 시그마알드리치에서 구입하여 후처리 없이 사용하였다.

2.2. 아시안 리그닌의 화학적·구조적 특성 분석

아시안 리그닌 내 실제 리그닌 함량(wt%)과 당 함량(wt%)을 조사하기 위해 72% 황산가수분해법(Klason lignin, TAPPI method T222 om-88)에 준거하여 실험을 실시하였으며 아시안 리그닌의 화학적 구조적 특성 관찰을 위해 리그닌의 원소분석 및 대표적 작용기인 phenolic hydroxyl기(Phe-OH)와 Methoxyl기(OMe)를 정량하였다(Vázquez 등 1997). 또한 아시안 리그닌 내에 존재하는 β-O-4 결합 빈도를 측정하기 위하여 Derivatization followed by reductive cleavage (DFRC)방법(Lu와 Ralph 1997)을 이용하였다.

2.3. 초임계 알코올을 이용한 아시안 리그닌 탈중합 반응

자재 제작한 스테인레스(SUS316) 3구 열수반응기(직경: 35 mm, 두께: 30 mm, 길이: 60 mm)를 이용하여 아시안 리그닌의 탈중합 반응을 수행하였다. 반응시작 전, 아시안 리그닌 0.5 ± 0.01 및 20 ml 에탄올(EtOH, ACS 등급 ≥ 99.5%, 시그마알드리치)을 반응기에 넣고 밀봉한 후 활성가스를 제거하기 위해 질소 가스(99.9%)를 충분히 흘려주었다. 밀폐된 반응기를 히터에 삽입한 후, 각 반응온도(250°C, 300°C, 350°C)에 맞추어 승온하였으며 최종온도에서 40분간 반응하였다. 이때 교반 속도는 300 RPM으로 유지하였다. 총 반응 조건은 5가지였으며(N-250: 250°C, N-300: 300°C, N-350: 350°C, H2-350: 350°C/3 MPa 수소, Ru-H2-350: 350°C/3 MPa 수소/Ru/C) 자세한 실험 디자인은 Table 1에 제시하였다. 아시안 리그닌 탈중합 반응 후 생성되는 리그닌오일과 탄, 가스는 Kim 등(Kim 등 2013)이 제시한 방법을 통해 회수하였으며 이들의 수율은 다음과 같이 계산하였다. 모든 실험은 3회 반복하였고 데이터는 3회 반복 실험의 평균값으로 제시하였다.

(1) 리그닌오일 수율(wt%)

$$= [\text{오일 무게(g)}/\text{리그닌 무게(g)}] \times 100$$

(2) 탄 수율(wt%)

$$= [(\text{고체 무게(g)} - \text{촉매 무게(g)})/\text{리그닌 무게(g)}] \times 100$$

Table 2. Chemical composition of asian lignin

Properties	Asian lignin
Klason lignin (wt%)	94.9
Carbohydrate (wt%)	2.1
Ash (wt%)	1.7
Phenolic hydroxyl (wt%)	3.0
Methoxyl (wt%)	16.7
DFRC degradation products ($\mu\text{mol/g}$ of lignin)	176.3

(3) 가스 수율(wt%)

$$= 100 - (\text{리그닌오일 수율} + \text{탄 수율})$$

2.4. 원소조성 분석

리그닌오일, 탄을 구성하는 탄소, 수소, 질소, 산소의 함량은 원소분석기 US/CHINS-932 (LECO Corp., USA)를 이용하였다. 산소함량은 100%에서 탄소, 수소, 질소 함량을 뺀 값으로 계산하였다.

2.5. Gel Permeation Chromatography (GPC) 분석

리그닌오일의 수평균 분자량(Mn), 중량평균 분자량(Mw), 다분산지수(Mw/Mn)를 측정하기 위하여 2 mg 리그닌오일을 2 ml 테트라히드로푸란에 녹여 PLgel 3 μm MIXED-D column (300 \times 7.5 mm, VARIAN, Inc.)과 PLgel 3 μm MIXED-E column (300 \times 7.5 mm, VARIAN, Inc.) 그리고 PLgel 5 μm guard column (50 \times 7.5 mm, VARIAN, Inc.)이 장착된 GPC max instrument (Viscotek RImax, Viscotek, UK)를 이용하여 분석하였으며, 검출장치로는 UV detector를 사용하였다. 표준물질로는 스티렌(분자량 104 Da)과 폴리스티렌(분자량 580~3,250,000 Da)을 사용하였다.

2.6. Gas Chromatography/Mass Spectroscopy (GC/MS) 분석

리그닌오일 내 존재하는 화합물의 정성/정량 분석을 위해 질량 선택성 검출기(Agilent HP5975A mass

selective detector, MSD)와 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 Agilent HP7890B GC 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, GC) Agilent HP7890B GC)를 이용하여 분석하였으며 자세한 분석조건은 다음과 같다. 분석 샘플의 경우 5 ml acetone (ACS grade, \geq 99.5%, 시그마알드리치)에 희석한 리그닌오일 1 ml에 정량 분석을 위한 내부표준물질로써 50 μl 의 플로란센 용액(50.5 mg/5 ml acetone)을 첨가하여 제조하였다. 또한 각 페놀화합물과 내부표준물질과의 Response factor (RF)를 구하기 위해 18종류의 페놀화합물을 시그마알드리치에서 구입하여 사용하였다. 화합물의 정성 분석을 위해 NIST MS Search 2.0 (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library; NIST 02)를 이용하였다. 분석에 사용한 컬럼은 DB5 (30 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μm)이며 split ratio는 1 : 15로 설정하였다. 샘플 Injector 온도는 220 $^{\circ}\text{C}$, FID는 300 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 분석을 실시하였다. 오븐온도는 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 유지한 후 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 일정한 승온속도로 300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 10분간 유지하였다. 운반가스로는 99.9% 헬륨을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아시안 리그닌 화학조성

아시안 리그닌의 화학 조성 및 대표 작용기 (Phe-OH와 OMe) 그리고 리그닌 내의 β -O-4 결합 빈도를 정량하였으며 그 결과를 Table 2에 제시하였다. Table 2에서 확인할 수 있듯이 아시안 리그닌은 대부분 리그닌으로 구성되어 있으며(94.9 wt%), 소

량의 carbohydrate (2.1 wt%)와 ash (1.7 wt%)를 함유하고 있는 것으로 조사되었다.

본 연구에서 사용한 아시안 리그닌은 초분류에서 추출한 리그닌으로 일반적인 목질계 리그닌과는 화학적/구조적으로 다른 특성을 보인다. 일반적으로 초분류 내 리그닌 함량은 17~20 wt%로 목질계 리그닌(침엽수: 26~38 wt%, 활엽수: 22~27 wt%)보다 낮다(Dence와 Lin 1992). 또한 초본계 리그닌은 p-coumaryl alcohol (H), coniferyl alcohol (G), sinapyl alcohol (S)로 구성되는 반면 목질계 리그닌의 경우 침엽수는 G, 그리고 활엽수는 G와 S로 구성되어 있다(Lapierre 2010). 본 연구에서는 기존에 많이 연구되었던 목질계 유래 리그닌과는 화학적/구조적 특성이 다른 초본계 유래 리그닌을 사용하였으며, 이는 탈중합 생성물의 물리 화학적 특성에서 일반 목질계 유래 리그닌과는 상이한 결과를 나타낼 것으로 판단된다.

3.2. 아시안 리그닌 탈중합 생성물

본 연구에서는 총 5가지 조건에서 아시안 리그닌 탈중합 반응을 수행하였으며 아시안 리그닌 분해 생성물로 리그닌오일, 탄 그리고 가스가 생성되었다. 각 반응 조건별 생성물에 수율은 Fig. 1에 제시하였다. 리그닌오일은 단량체 수준의 페놀 화합물뿐만 아니라 고분자량의 페놀 성분과 방향족 탄화수소 등이 혼합되어 있는 액상의 물질이다(Fang 등 2008). 한편 탄과 가스는 탄화작용, 재축합반응, 2차 분해와 같은 부반응으로부터 발생하는 부산물로 알려져 있다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 리그닌오일은 반응온도 및 수소가스 그리고 촉매(Ru/C) 유무에 따라 32.1~89.5 wt%로 수율이 크게 달라지는 것을 확인할 수 있다. 먼저 반응 온도가 250℃에서 350℃로 증가함에 따라 리그닌오일 수율은 89.5 wt%에서 32.1 wt%로 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Kim 등(Kim 등 2013)의 결과와 유사한 것을 알 수 있으며, 이는 반응 온도가 증가함에 따라 촉진되는 재축합(탄 생성) 및 2차 분해 반응(가스 생성)의 활성화에 따른 결과로 판단된다(Kim 등 2013; Richard J.A.

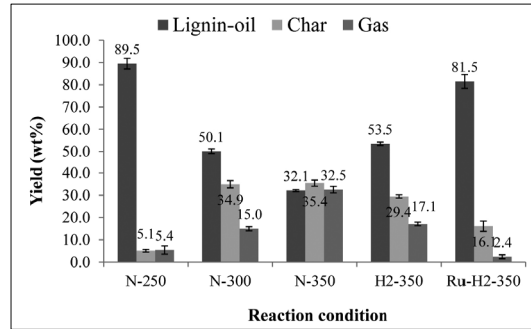


Fig. 1. Yield of lignin-oil, char and gas from asian lignin under different reaction conditions.

Gosselink와 Wouter Teunissen 2012). 한편 350℃ 조건에서 수소가스를 첨가하였을 때 리그닌오일은 53.5 wt%로 증가하였으며, Ru/C 촉매와 함께 사용되었을 때에는 81.5 wt%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소가스가 고온에서 발생할 수 있는 재축합 반응(탄형성) 및 2차 분해 반응(가스 생성)을 억제하기 때문이며, 이러한 경향성은 수소첨가 반응에 특화된 Ru/C 촉매와 함께 사용하였을 때 더욱 효과적인 것을 알 수 있다(Holmelid, B 등 2012).

3.3. 리그닌오일의 화학적 특성

3.3.1. 분자량 분포

앞서 언급한 바와 같이 리그닌오일은 단량체 수준의 페놀화합물과 다양한 화합물이 서로 공존하고 있는 상태이다(Fang 등 2008). 이러한 리그닌오일은 다양한 촉매를 이용한 추가 반응을 통해 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등 고부가가치 화합물로 전환될 수 있는 가능성을 가진 액상의 바이오리파이너리 원료이기 때문에 이에 대한 화학적 특성을 밝히는 연구가 매우 중요하다(Fan 등 2013; Yoshikawa 등 2013). 따라서 본 연구에서는 리그닌오일의 분자량 (Mw) 및 다분산지수(Mw/Mn), 원소조성을 조사하였으며 결과는 Table 2에 나타냈다. 리그닌오일의 Mw는 547~2467 Da 수준으로 아시안 리그닌의 Mw (3698 Da)에 비해 최대 85% 감소한 것으로 조사되었으며, 특히 높은 온도 조건에서 분자량이 크게 감

Table 3. Elemental composition and molecular weight distribution

Experiment	Elemental composition (wt%)					The average molecular weight (M _w)	Polydispersity index (M _w /M _n)
	C	H	N	S	O		
Lignin	61.3	7.3	0.7	1.1	29.6	3698	2.68
N-250	64.4	6.0	0.6	0.5	28.5	2467	2.57
N-300	74.1	7.4	0.3	0.4	17.8	1785	2.37
N-350	73.0	6.7	0.2	0.4	19.7	547	1.49
350-H2	69.4	7.2	0.1	0.3	23.0	698	1.65
Ru-350-H2	71.5	8.0	0.5	0.3	19.7	932	1.96

Table 4. Yield of phenolic compounds after lignin depolymerization using various severity factors

Peak No.	Compounds	Yield of monomeric phenols (mg/g of lignin)*					
		RT	N-250	N-300	N-350	H2-350	Ru-H2-350
1	Phenol	15.24	0.19 (0.0)	1.57 (0.3)	2.11 (0.7)	1.76 (0.3)	1.97 (0.3)
2	p-cresol	20.14	0.00 (0.0)	0.68 (0.1)	1.51 (0.3)	1.39 (0.2)	1.31 (0.1)
3	Guaiacol	20.72	1.06 (0.0)	6.39 (0.5)	6.40 (1.7)	5.62 (0.3)	5.06 (0.7)
4	2,6-dimethylphenol	21.71	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.02 (0.0)
5	2,4-dimethylphenol	23.72	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.27 (0.2)	0.27 (0.0)	0.40 (0.1)
6	4-ethylphenol	24.68	1.72 (0.0)	5.10 (0.6)	6.29 (0.3)	7.31 (0.4)	8.32 (0.4)
7	4-methylguaiacol	25.81	0.37 (0.1)	4.71 (0.6)	5.67 (0.7)	5.86 (0.4)	5.92 (0.4)
8	2-ethyl-5-methylphenol	27.98	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.69 (0.0)	0.42 (0.0)	0.42 (0.1)
9	4-ethylguaiacol	29.82	2.82 (0.0)	8.26 (0.9)	8.70 (0.1)	9.23 (0.2)	10.92 (0.6)
10	4-vinylguaiacol	31.34	0.59 (0.2)	0.28 (0.0)	0.42 (0.0)	0.55 (0.0)	0.82 (0.1)
11	4-ethyl-1,2-dimethoxybenzene	31.80	0.00 (0.0)	0.33 (0.1)	0.54 (0.0)	0.53 (0.0)	0.50 (0.0)
12	Syringol	33.04	2.96 (0.2)	10.51 (1.0)	11.19 (0.7)	8.16 (0.9)	7.40 (1.9)
13	4-propylguaiacol	33.68	0.26 (0.0)	1.88 (0.2)	2.81 (0.1)	2.53 (0.1)	4.85 (0.7)
14	4-methylsyringol	37.03	0.75 (0.2)	3.90 (0.5)	4.96 (0.4)	5.03 (0.2)	5.10 (0.4)
15	trans-iso Eugenol	37.26	3.59 (0.1)	2.80 (0.3)	1.18 (0.0)	3.66 (0.3)	5.37 (1.1)
16	Acetoguaiacone	38.67	0.34 (0.0)	0.54 (0.1)	0.31 (0.0)	0.38 (0.0)	0.38 (0.0)
17	4-ethylsyringol	40.15	0.82 (0.0)	3.28 (0.4)	3.70 (0.3)	4.41 (0.2)	4.96 (0.3)
18	Guaiacyl acetone	40.32	0.25 (0.0)	0.48 (0.0)	0.35 (0.0)	0.34 (0.0)	0.39 (0.0)
19	Homovanillyl alcohol	40.41	0.00 (0.0)	0.09 (0.0)	0.38 (0.0)	0.18 (0.0)	0.32 (0.4)
20	Vanillic acid, ethyl ester	42.62	0.18 (0.0)	0.34 (0.0)	0.20 (0.0)	0.26 (0.0)	0.18 (0.0)
21	4-propylsyringol	43.39	0.42 (0.0)	2.03 (0.2)	2.60 (0.2)	2.35 (0.1)	4.07 (0.6)
22	Ethyl homovanillate	44.61	0.35 (0.0)	0.61 (0.1)	0.26 (0.0)	0.45 (0.1)	0.48 (0.0)
23	Acetosyringone	47.94	7.27 (0.1)	7.60 (0.8)	3.30 (0.3)	5.21 (0.4)	5.89 (0.4)
24	4-hydroxy-3-methoxybenzenepropanoic acid, ethyl ester	48.51	0.18 (0.0)	0.99 (0.1)	0.93 (0.1)	0.90 (0.0)	1.07 (0.1)
25	Palmitic acid, ethyl ester	56.84	0.56 (0.1)	0.63 (0.0)	0.83 (0.1)	0.57 (0.1)	0.52 (0.0)
Sum of phenol compounds			24.1 (1.1)	62.4 (6.7)	64.8 (6.3)	66.8 (4.3)	76.1 (1.0)

* Standard deviation is presented in parenthesis

초임계 에탄올과 루테늄 촉매에 의한 초본 리그닌의 오일화 반응

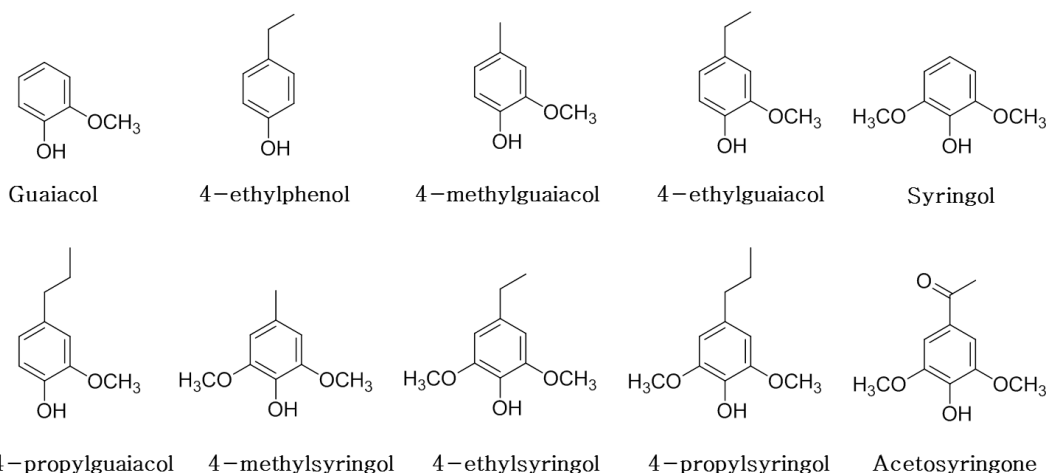


Fig. 2. Main monomeric phenols derived from lignin-oil.

소한 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 온도와 압력에 의해 리그닌의 축합반응(탄형성)과 함께 저분자화 반응이 촉진된 것으로 추정된다. Mw와 Mn의 상대적 비로 계산되는 다분산지수(Mw/Mn) 또한 반응온도가 증가함에 따라 평균분자량과 비슷한 경향성을 보였으며 이는 탈중합 반응으로부터 생성되는 리그닌 오일이 아시안 리그닌에 비해 상대적으로 작은 크기와 균일한 구조를 갖는 것으로 해석할 수 있다. 흥미롭게도 Ru/C 촉매를 사용한 조건에서 생성된 리그닌 오일의 Mw값은 N-350 조건에서 생산된 리그닌오일에 비해 높은 값을 나타냈다. 이는 탄으로 전환될 수 있는 상대적으로 고분자량의 리그닌 성분이 Ru/C 촉매 하에서 재축합 반응 억제에 의해 오일에 잔존하게 된 결과인 것으로 판단된다.

3.3.2. 원소조성

리그닌오일을 구성하는 원소조성비를 살펴보면 탄소 함량은 64.4~74.1 wt% 정도로 아시안 리그닌 (61.3 wt%) 보다 높은 것을 확인할 수 있다. 반면 산소 함량은 리그닌오일이 아시안 리그닌에 비해 더 낮은 결과값을 나타냈다. 이를 통해 아시안 리그닌 탈중합 과정 중 수첨탈산소반응과 수소첨가반응이 진행되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 특히 Ru/C 촉매를 사용했을 때 생산된 리그닌오일의 수소

함량이 나머지 리그닌오일에 비해 상대적으로 높은 것으로 보아 Ru/C 촉매 하에서 수소첨가 반응이 더욱 촉진되는 것으로 추측할 수 있다(Gutierrez 등 2009).

3.3.3. GC/MS 분석

GC/MS 분석을 통해 리그닌오일 내 존재하는 페놀화합물을 정량/정성분석 하였으며 그 결과를 Table 3에 제시하였다. Table 3에서 확인할 수 있듯이 리그닌오일 내에서 총23종의 화합물이 검출되었으며 이중 21종류가 페놀화합인 것으로 조사되었다. 흥미롭게도 2종류의 aliphatic fatty acid ester류의 화합물 (24, 25)이 검출되었으며 이는 반응성이 높은 작용기 (C-O 또는 C=O결합)를 갖는 저분자화합물의 재축합 반응에 의한 결과로 사료된다(Li 등 2009).

3.3.4. 반응조건에 따른 페놀화합물의 수율변화

리그닌오일 내 존재하는 페놀화합물의 수율을 조사한 결과 공정 조건별로 약 24.1~76.1 mg/g of lignin 수준을 나타냈다(Table 3). Table 3에서 확인할 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 이들의 수율이 크게 증가하였으며, 250℃ 반응조건에 비해 300℃, 350℃ 조건에서 급격히 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 앞선 GPC 부분에서 언급한 바와 같이

반응온도가 높아질수록 리그닌의 저분자화 반응이 더욱 활발하게 진행됨을 의미한다(Tan과 Lee 2012). 또한 수소가스와 Ru/C 촉매를 사용했을 때 이러한 경향성이 더 두드러져 Ru-H2-350 조건에서 최대 76.1 mg/g of lignin을 얻을 수 있었다. 가장 많이 생성된 화합물은 syringol (11.19 mg/g of lignin), 4-ethylguaiacol (8.70 mg/g of lignin), guaiacol (6.40 mg/g of lignin) 그리고 4-ethylphenol (6.29 mg/g of lignin) 등이 있으며 이들은 석유자원을 대체하여 접착제, 방향제, 소독제, 의약품, 살충제 등에 활용될 수 있다. 이 밖에도 4-methylguaiacol, 4-propylguaiacol, 4-methylsyringol, 4-ethylsyringol, 4-propylsyringol 그리고 Acetosyringone 등의 화합물이 생산되었다(Fig. 2). 이들 또한 수소가스와 Ru/C 촉매를 사용하였을 때 수율은 크게 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 촉매에서 유래된 활성수소가 리그닌이 분해되면서 생성된 단량체의 재축합 반응을 억제하기 때문인 것으로 판단된다(J. Long 등 2014).

4. 결 론

본 연구에서는 반응온도 및 수소가스, Ru/C 촉매가 초임계 에탄올 상태에서 생성된 리그닌오일의 물리화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 리그닌오일의 수율은 반응온도가 증가함에 따라 부반응(2차 분해 및 재축합반응)의 활성화로 감소하는 경향을 나타냈다. 반면 수소가스와 촉매는 이러한 부반응을 억제시켜 리그닌오일의 수율을 향상시키는데 효과가 있음을 확인하였다. GPC 분석 결과 리그닌오일의 분자량은 반응온도가 증가함에 따라 점차 감소하였다. 한편 리그닌오일 내 존재하는 페놀화합물의 수율은 온도가 높아질수록 증가하였으며 최대 76.1 mg/g of lignin를 350℃ 조건에서 수소가스와 Ru/C 촉매를 적용하였을 때 얻을 수 있었다. 원소분석 결과를 통해 아시안 리그닌 탈중합 공정 중 수침탈산소반응 및 수소첨가반응이 주로 진행됨을 확인할 수 있었으며, 특히 Ru/C 촉매를 적용하였을 때 수소첨가반응이 촉진되어 생성된 리그닌오일의 수소함량이 나머지 리그닌오일보다 높은 것을 알 수 있었다.

사 사

이 논문은 산림청 임업기술연구개발사업(과제번호 S111313L010110)과 한국연구재단 중견연구자지원사업(NRF-2013R1A2A2A01011112)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C. 2001. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresource Technology* 79: 277-299.
- Brands, D., Poels, E., Dimian, A., Blik, A. 2002. Solvent-based fatty alcohol synthesis using supercritical butane. *Thermodynamic analysis. American Oil Chemists' Society* 79: 75-83.
- Brunow, G., Lundquist, K. 2010. Functional groups and bonding patterns in lignin (including the lignin-carbohydrate complexes). CRC Press, Boca Raton, USA.
- Dence, C.W. 1992. The determination of lignin. *Methods in lignin chemistry. Springer Berlin Heidelberg* 33-61.
- Fan, M., Jiang, P., Bi, P., Deng, S., Yan, L., Zhai, Q., Wang, T., Li, Q. 2013. Directional synthesis of ethylbenzene through catalytic transformation of lignin. *Bioresource Technology* 143: 59-67.
- Fang, Z., Sato, T., Smith Jr, R.L., Inomata, H., Arai, K., Kozinski, J.A. 2008. Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology* 99: 3424-3430.
- Gosselink, R.J.A., Teunissen, W., van Dam, J.E.G., de Jong, E., Gellerstedt, G., Scott, E.L., Sanders, J.P.M. 2012. Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals. *Bioresource Technology* 106: 173-177.

- Gutierrez, A., Kaila, R., Honkela, M., Slioor, R., Krause, A. 2009. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today* 147: 239-246.
- Holmelid, B., Kleinert, M., Barth, T. 2012. Reactivity and reaction pathways in thermochemical treatment of selected lignin-like model compounds under hydrogen rich conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98(0): 37-44.
- Kim, S., Dale, B.E. 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass Bioenergy* 26: 361-375.
- Kim, J.-Y., Oh, S., Hwang, H., Cho, T.-S., Choi, I.-G., Choi, J.W. 2013. Effects of various reaction parameters on solvolytical depolymerization of lignin in sub-and supercritical ethanol. *Chemosphere* 93: 1755-1764.
- Kim, J.-Y., Park, J., Kim, J.K., Song, I.K., Choi, J.W. 2014. Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylated phenols over various metal catalysts in supercritical t-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Accepted.
- Lapierre, C. 2010. Determining lignin structure by chemical degradations. *Lignin and Lignins: Advanced in chemistry*. Heitner C., Dimmel D., Schmidt J.A. 11. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Li, H., Yuan, X., Zeng, G., Tong, J., Yan, Y., Cao, H. 2009. Liquefaction of rice straw in sub-and supercritical 1, 4-dioxane-water mixture. *Fuel Processing Technology* 90: 657-663.
- Long, J., Zhang, Q., Wang, T., Zhang, X., Xu, Y., Ma, L. 2014. An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran. *Bioresource Technology* 154: 10-17.
- Lu F., Ralph J. 1997. Derivatization followed by reductive cleavage (DFRC method), a new method for lignin analysis: protocol for analysis of DFRC monomers. *Agricultural and Food Chemistry* 45(7): 2590-2592.
- Pandey, M.P., Kim, C.S. 2011. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering & Technology* 34(1): 29-41.
- Regauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Rederick Jr., W.J., Hallett, J.P., Leak, D.J., Liotta, C.L. 2006. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* 311: 484-489.
- Tan, H.T., Lee, K.T. 2012. Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis. *Chemical Engineering* 183: 448-458.
- Vázquez, G., Antorrena, G., González, J., Freire, S. 1997. The influencing of pulping conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins. *Wood Chemistry and Technology* 17(1 and 2): 147-162.
- Yoshikawa, T., Yagi, T., Shinohara, S., Fukunaga, T., Nakasaka, Y., Tago, T., Masuda, T. 2013. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. *Fuel Processing Technology* 108: 69-75.
- Wild, De., P.J., Huijgen, W.J.J., Heeres, H.J. 2012. Pyrolysis of wheat straw-derived organosolve lignin. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 93: 95-103.