

Ru-Mg-Al-oxide 촉매 상에서 크라프트 리그닌의 저분자화 연구

김한웅¹, 수잔 올리비아², 제정호^{1,*}

¹부산대학교 응용화학공학부
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2
²한국과학기술연구원 청정에너지연구센터
02792 서울특별시 성북구 화랑로14길 5

(2021년 5월 17일 접수; 2021년 6월 4일 수정본 접수; 2021년 6월 5일 채택)

Depolymerization of Kraft Lignin over a Ru-Mg-Al-oxide Catalyst

Han Ung Kim¹, Susan Olivia Limarta², and Jungho Jae^{1,*}

¹School of Chemical Engineering, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Republic of Korea
²Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul, 02792, Republic of Korea

(Received for review May 17, 2021; Revision received June 4, 2021; Accepted June 5, 2021)

요 약

펄프 및 제지산업에서 목재의 셀룰로오스 성분 활용 후 남는 부산물인 크라프트 리그닌(kraft lignin)은 촉매적 저분자화 공정을 통해 바이오연료나 고부가가치 페놀 단량체로 전환될 수 있다. 본 연구에서는 크라프트 리그닌의 효율적인 저분자화를 위한 촉매로 수소화 금속 및 산-염기점을 동시에 지니는 Ru-Mg-Al-oxide 복합 촉매를 제조하고, 리그닌 분해 성능을 평가하고자 하였다. 촉매 내 다양한 활성점들(산점, 염기점, 수소화 금속)이 리그닌 분해 반응에 미치는 영향을 파악하기 위해 MgO, Mg-Al-oxide, Ru-Mg-Al-oxide의 세 가지 촉매를 제조하여 초임계 에탄올 용매 상에서 리그닌 분해 반응을 수행하였고, 리그닌 분해 성능은 바이오오일(bio-oil) 수율 및 분자량, 그리고 페놀계 단량체 수율을 통해 평가하였다. 그 결과, Ru-Mg-Al-oxide 촉매가 다양한 활성점들의 시너지 효과로 인해 가장 높은 수율의 바이오오일 및 페놀 단량체들을 생산한다는 것을 확인하였다. Ru-Mg-Al-oxide 촉매 상에서 분해 효율을 최적화하기 위해 다양한 반응 조건(온도, 시간, 촉매양)에 따른 분해 효율을 평가하였고, 최종적으로 반응온도 350 °C, 리그닌 대비 촉매 비율 10%, 4 h 반응을 통해 72%의 높은 바이오오일 수율과 무촉매 대비 3.5배 이상 증가한 페놀 단량체를 생산할 수 있었다.

주제어 : 바이오연료, 리그닌, 촉매적 저분자화, 페놀계 단량체, Ru-Mg-Al-oxide

Abstract : Kraft lignin is a by-product of the pulp and paper industry, obtained as a black liquor after the extraction of cellulose from wood through the Kraft pulping process. Right now, kraft lignin is utilized as a low-grade boiler fuel to provide heat and power but can be converted into high-calorific biofuels or high-value chemicals once the efficient catalytic depolymerization process is developed. In this work, the multi-functional catalyst of Ru-Mg-Al-oxide, which contains hydrogenation metals, acid, and base sites for the effective depolymerization of kraft lignin are prepared, and its lignin depolymerization efficiency is evaluated. In order to understand the role of different active sites in the lignin depolymerization, the three different catalysts of MgO, Mg-Al-oxide, and Ru-Mg-Al-oxide were synthesized, and their lignin depolymerization activity was compared in terms of the yield and the average molecular weight of bio-oil, as well as the yield of phenolic monomers contained in the bio-oil. Among the catalysts tested, the Ru-Mg-Al-oxide catalyst exhibited the highest yield of bio-oil and phenolic monomers due to the synergy between active sites. Furthermore, in order to maximize the extent of lignin depolymerization over the Ru-Mg-Al-oxide, the effects of reaction conditions (i.e., temperature, time, and catalyst loading amount) on the lignin depolymerization were investigated. Overall, the highest bio-oil yield of 72% and the 3.5 times higher yield of phenolic monomers than that without a catalyst were successfully achieved at 350 °C and 10% catalyst loading after 4 h reaction time.

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jh.jae@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2989; Fax: +82-51-512-8563

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.190 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Keywords : Biofuels, Lignin, Catalytic depolymerization, Phenolic monomers, Ru-Mg-Al-oxide

1. 서 론

리그닌은 지구상에 가장 풍부하게 존재하는 천연 고분자이며, 나무와 같은 목질계 바이오매스의 20~30%를 차지하는 주된 구성 성분 중 하나이다. 2세대 바이오연료인 비식용 작물 기반 바이오에탄올 생산 공정에서 당 성분인 셀룰로오스 성분 활용 후 부산물로 남게 되며, 주로 공정 열원 공급을 위한 저급 연료 등으로 활용되고 있다. 목재를 활용하는 제지 산업에서도 종이 생산에 사용되는 셀룰로오스 성분 추출 후, 흑액으로 불리는 폐기물로 남게 된다. 그러나 낮은 탄소 전환율로 인한 목질계 바이오연료의 높은 생산 가격과 탄소중립적인 바이오 소재에 대한 급증하는 수요로 인해 리그닌을 저급 연료보다는 고부가가치 케미컬로 전환하는 기술 개발이 최근 들어 활발히 이루어지고 있다[1,2]. 리그닌은 방향족 고리가 다양한 에테르 결합(예, α -O-4, β -O-4, 4-O-5 등)와 탄소-탄소 결합으로 연결된 폴리페놀 화합물이며, 이러한 C-O 혹은 C-C 결합을 선택적으로 절단할 수 있다면, 현재 석유계 유래 방향족 화합물을 대체할 수 있는 페놀, 벤젠 등으로 전환될 수 있다[3].

현재까지 리그닌을 저분자화해서 고수율의 방향족 단량체로 전환하기 위한 방법으로 가수분해[4], 초임계 유체 액화[5], 열분해[6], 수소첨가분해[7]와 같은 다양한 열화학적 공정들이 연구되었다. 이 중 Ru, Pd, Ni와 같은 전이금속 촉매와 고압의 수소 가스를 사용하여 수소첨가분해하는 공정이 리그닌에 다량 포함된 에테르 결합을 효율적으로 절단하여 저분자화하는데 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다[1,5,8-10]. 예를 들면, 목재에서 추출되지 않는 순수 리그닌 시료(intact lignin)를 기준으로 Ni/Al₂O₃와 같은 수소화 촉매 상에서 250 °C 온도와 30 bar 수소 압력 조건에서 최대 ~36% 이상의 페놀계 단량체 생산이 가능하다고 보고 된 바 있다[7]. 반면 오르가노솔브 리그닌(organosolv lignin)과 같은 정제 리그닌 사용시에는 전환율이 다소 떨어지게 된다. Kim et al.은 empty fruit bunch (EFB) 유래 오르가노솔브 리그닌을 Ru 촉매 상에서 225 °C 온도와 40 bar 압력 조건에서 수소첨가분해하여 최대 ~17%의 페놀계 단량체 수율이 가능함을 보고하였다[11].

앞서 보았듯이 리그닌의 저분자화 효율은 공정 조건과 더불어 사용된 리그닌 시료의 종류에 크게 의존하게 되는데, 이는 목재 내 포함된 리그닌을 추출하는 과정에서 그 가혹한 공정 조건(예, 고온, 고압, 황산)으로 인해 리그닌의 구조가 심하게 변형되기 때문이다[12]. 예를 들면, 펄프 공정에서 리그닌 분리를 위해 널리 사용되는 크라프트 공정의 경우, 리그닌 분해 중 축합 반응을 통해 촉매적 분해가 어려운 C-C 결합이 증가하게 되고, 다양한 리그닌 말단기 들의 가교 결합으로 인해 용매에 잘 녹지 않고, 금속 촉매와 같은 불균일계 촉매의 접근이 어려운 고분자 구조를 가지게 된다. 크라프트 공정 대비 상대적으로 온화한 조건의 오르가노솔브 공정 역시 리그닌 분리 과정 중 앞서 기술한 구조적 변형이 일어나게 된다. 따라서 정제 리

그닌이 아닌 펄프 공정이나 바이오에탄올 공정에서 유래한 리그닌을 저분자화하기 위해서는 고온/고압의 분해 조건이 요구되며, 수소화 금속 활성점과 더불어 촉매내 산점/염기점 도입을 통해 가수분해, 크래킹 등과 같은 추가적인 분해 반응을 촉진시켜 분해 효율을 증진시킬 필요가 있다.

Kloekhorst et al.은 오르가노솔브 공정 유래 Alcell (R) 리그닌을 Ru/C를 촉매로 사용하고 2-propanol/formic acid 혼합물(1:1 무계비)을 용매 및 수소 공여체로 사용하여 상대적으로 고온의 400 °C에서 저분자화 하였고, 최고 ~70%의 액화 수율과 ~20%의 페놀계 단량체 수율을 획득하였다고 보고 하였다[13]. Olivia et al.은 크라프트 리그닌을 Ru/C 촉매와 염기 특성을 가진 MgO/ZrO₂의 혼성 촉매 상에서 초임계 에탄올(350 °C, 100 bar)을 용매 및 수소 공여체로 사용하여 전환하는 연구를 수행하였고, 최고 70%의 바이오오일 질량 수율과 ~17%의 페놀계 단량체 생산이 가능함을 보고하였다[8]. 특히 Ru/C 단일 촉매에 비교하였을 때 Ru/C와 MgO/ZrO₂ 혼성 촉매를 사용하면 금속 활성점과 염기점의 시너지로 인해 단량체 수율이 2배 이상 증가하였다. Huang et al.은 금속-산-염기 복합 촉매인 Cu-Mg-AlOx를 촉매로 사용하여 Soda 리그닌을 300 °C 온도에서 에탄올을 용매로 하여 저분자화한 결과, 최대 23%의 페놀계 단량체 수율이 가능함을 보고하였다. 다른 촉매 대비 비교적 낮은 온도에서도 높은 리그닌 단량체 수율이 가능한 이유는 촉매 내 포함된 다양한 활성점들의 시너지 효과로 인해 리그닌 분해 효율이 극대화되었기 때문이다[14-16].

본 연구에서는 실제 펄프 공정에서 유래한 크라프트 리그닌의 효율적인 저분자화를 위한 촉매로 산화마그네슘-알루미늄 복합 지지체에 루테튬이 담지된 촉매(Ru-Mg-Al-oxide)를 선정하고, KL분해를 위한 고성능 촉매로서의 가능성을 검증하고자 하였다. 선행 연구에서 비슷한 촉매 시스템의 Cu-Mg-Al-oxide 촉매를 활용한 오르가노솔브 리그닌 저분자화 연구를 수행한 바 있지만, 본 연구는 크라프트 리그닌을 원료로 하고, 수소화 금속으로 귀금속인 루테튬 금속을 활용한다는 점에서 차별점을 가진다. Ru-Mg-Al-oxide 촉매 내 다양한 촉매 활성점들(산점, 염기점, 수소화 금속)이 KL 분해 반응에 미치는 영향을 이해하기 위해 MgO, Mg-Al-oxide, Ru-Mg-Al-oxide의 세 가지 촉매를 제조하였고, 공침법 및 합침법을 통하여 제조하였다. 제조된 촉매는 XRD 및 BET 분석을 통하여 결정 구조 및 기공 구조를 분석하였다. 리그닌 분해 반응은 회분식 반응기를 이용하여 초임계 에탄올 용매 상에서 수행하였으며(> 300 °C and > 100 bar), 촉매들의 분해 성능은 반응 후 회수된 리그닌 유래 오일들의 수율 및 GC-FID 분석을 통해 측정된 페놀 화합물들의 GC 면적을 기준으로 비교하였다. Ru-Mg-Al-oxide 촉매 상에서 다양한 반응 조건들(온도, 시간, 촉매량)이 리그닌 분해 효율에 미치는 영향 또한 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 시약으로는 Sigma-Aldrich사의 크라프트 리그닌(kraft lignin), 마그네슘 옥사이드(MgO, 97%), 루테늄 클로라이드 하이드레이트($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99%), 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%)를 사용하였다. 에탄올(ethanol)과 아세톤(acetone)은 대정화금에서 구입하였다.

2.2. 촉매 제조방법

Mg-Al-oxide 촉매의 경우, Mg/Al 몰비를 3으로 고정하여 공침법으로 제조하였다. Mg 전구체는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, Al 전구체는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하였다. 합성을 위해 두 전구체를 몰비에 맞춰 증류수 75 mL에 용해시켰다. 그리고 40 °C, pH 10인 증류수 50 mL가 존재하는 둥근 플라스크에 초당 한 방울씩(1 drop s^{-1}) 첨가하였다. 전구체 용액을 첨가하는 동안 일정하게 교반하면서 pH 9.5~10.5 정도를 유지하기 위해 암모니아 용액을 천천히 떨어뜨렸다. 이 후 용액을 교반시키며 60 °C, pH 10의 상태에서 24 h 동안 숙성시켰다. 생성된 침전물은 원심분리기를 이용해 분리하고 오븐에서 12 h 동안 건조시킨 후 질소 분위기 하에 550 °C, 4 h 동안 소성하였다. 합성한 촉매는 Mg-Al-oxide로 표기하였다. Ru-Mg-Al (cop) 촉매의 경우, Mg-Al-oxide 합성을 위한 금속 전구체 용액에 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 을 추가로 용해시켜 합성하였다. Ru의 함량은 Mg-Al-oxide 대비 2 wt%로 고정하였다. Ru-Mg-Al (imp) 촉매의 경우, Mg-Al-oxide에 Ru 전구체 용액을 초기습식합침법으로 합성하였다. Ru-Mg-Al (imp) 촉매는 400 °C에서 H_2 로 환원 후 반응에 사용하였다.

2.3. 촉매 특성 분석

촉매의 결정성을 살펴보기 위해 분말 X선 회절 분석기(powder X-ray diffraction spectrometer, XRD, XRD-6000, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 촉매의 비표면적과 기공의 크기 분포 및 부피는 -196 °C 액체질소 하에서 비표면적분석기(Brunauer-Emmett-Teller, BET, BELSORP-mini II)를 이용하여 질소흡착법으로 분석하였다. 승온탈착법(temperature programmed desorption, TPD, BELCAT-B, BELCAT)은 암모니아 승온탈착(NH_3 -TPD)와 이산화탄소 승온탈착(CO_2 -TPD)을 분석하였고, 열 전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)와 질량 분석기(mass spectrometer, MS)를 결합하여 촉매의 산점, 염기점을 분석하였다. NH_3 -TPD의 경우, 분석 촉매의 전처리를 위해 600 °C에서 1 h 헬륨 가스를 흘려주었고, 이 후 5% 암모니아/헬륨 표준가스를 주입하며 100 °C에서 30 min 동안 암모니아를 흡착시켰다. 암모니아 탈착은 100 ~ 850 °C에서 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 측정하였다. CO_2 -TPD의 경우, 분석 촉매의 전처리를 위해 600 °C에서 1 h 헬륨 가스를 흘려주었고, 이 후 4.98% 이산화탄소/헬

륨 표준가스를 주입하며 40 °C에서 30 min 동안 이산화탄소를 흡착시켰다. 이산화탄소 탈착은 40~900 °C에서 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 측정하였다.

2.4. 리그닌 분해 반응

리그닌 분해 반응은 스테인리스(stainless steel) 재질의 40 mL 오토클레이브 반응기(autoclave reactor)를 이용한 용융염 수조에서 진행하였다. 반응기 내에 촉매를 넣고 반응하고자 하는 양의 리그닌, 에탄올(리그닌 대 에탄올 질량비 1:16)을 넣은 후 단단하게 밀봉하였다. 이 후 반응온도(300~350 °C)로 가열된 용융염 수조에 담그고, 전동 모터를 이용한 셰이커로 오토클레이브 반응기를 교반시켜 주었다. 반응시간(1~4 h) 후 오토클레이브 반응기를 얼음물로 급냉시켜주었다. 생성물은 여과기로 분리 후 아세톤으로 세척하였다. 분리된 액체 생성물은 105 °C에서 건조시킨 후 바이오오일(bio-oil)이라 표기하였고, 고체 생성물은 고체 잔사물(solid residue, SR)로 표기하였다. 생성물의 수율은 하기 식을 통해 계산하였다.

2.6. 생성물 분석

바이오오일 내 단량체 화합물의 정성 및 정량분석을 위해 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)와 질량분석기(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS, Agilent 7890A, Agilent 5975C)가 장착된 가스 크로마토그래피를 사용하였다. 가스 크로마토그래피의 작동 조건으로, 오븐 온도는 40 °C에서 3 min 간 유지 후 $7 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 가열되어 275 °C에서 10 min 간 유지되었다. 바이오오일의 평균 분자량 측정은 두 개의 스티라겔 컬럼(styragel column, HR 1, HR 0.5)이 연결된 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC, Agilent 1110)와 굴절률 검출기(refractive index detector, RID)를 이용해 측정하였다. 이동상으로 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)을 사용하였고, 표준물질로 분자량이 162~3000 g mol^{-1} 인 폴리스티렌(polystyrene)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성

제조된 촉매들의 결정구조를 알아보기 위해 XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 상용 MgO 촉매의 경우, 매우 강한 세기의 입방체 구조 XRD 피크들을 나타내었고, 이는 MgO 결정들의 입자 크기가 매우 크다는 것을 의미한다. 공침으로 제조된 모든 Mg-Al-oxide 촉매들은 MgO 결정과 관련된 XRD 피크들만 보여주었고, Al^{3+} 양이온이나 Ru 금속 관련 피크들은 전혀 관찰되지 않았다. 이는 Al^{3+} 양이온이 MgO 격자에 완전히 녹아 들어 갔으며, Ru 나노 입자들이 촉매 표면에 고르게 분포되었음을 의미한다.

Table 1에 촉매 샘플들의 비표면적과 기공 크기 분석 결과를 나타내었다. 상용 MgO촉매의 경우, BET 비표면적이 $\sim 5.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 에 불과하였으며, 이는 매우 큰 결정 크기를 갖는 것으로 나

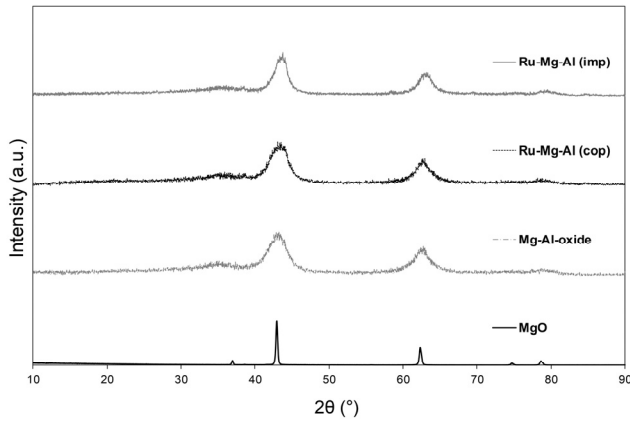


Figure 1. XRD patterns of the commercial MgO and prepared Mg-Al-oxide catalyst samples.

타난 XRD 결과와 잘 부합한다고 할 수 있다. 공침법으로 제조된 Mg-Al-oxide 촉매의 경우, $\sim 220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 BET 비표면적을 나타내었고, 평균 기공 크기 $\sim 3.8 \text{ nm}$ 의 중형 세공이 $0.39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 부피로 잘 발달되어 있었다. Mg-Al-oxide에 Ru를 함침법으로 담지한 경우, 비표면적과 기공 부피가 다소 감소하였는데, 이는 촉매 외표면적에 Ru 담지에 의한 기공 막힘 현상 때문인 것으로 판단된다. 반면 공침 과정에서 동시에 담지된 Ru-Mg-Al 촉매의 경우, 비표면적과 기공 부피가 거의 감소하지 않아, Ru가 함침 촉매보다 촉매 기공 안에 더 잘 분산되어 있는 것으로 판단된다.

Mg-Al-oxide 촉매의 산점/염기점 특성을 분석하기 위해 NH_3 -와 CO_2 -TPD 분석을 실시하고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 먼저 NH_3 -TPD 그래프를 살펴보면, $110 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 세 가지 온도에서 주된 암모니아 탈착이 일어나고, 특히 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온 영역에서 암모니아 탈착 피크가 강한 세기를 나타내었다. 이는 Mg-Al-oxide 촉매에 다양한 세기의 산점들이 존재하며, 특히 중간 세기 및 강한 세기 산점들이 많이 분포하고 있음을 의미한다. CO_2 -TPD의 경우, 암모니아와 유사하게 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 다양한 온도에서 탈착 피크를 나타내었으며, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서 가장 높은 피크 세기를 나타내어, 촉매 내 중간 세기의 염기점이 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 전체적으로 Mg-Al-oxide는 MgO의 강한 염기 특성과 Al_2O_3 의 산성 특성이 결합되어 산점과 염기점을 동시에 지니는 이중 기능 촉매 특성을 보유한 것으로 판단된다.

3.2. 다양한 촉매들상에서 리그닌 분해 반응 특성

제조된 촉매들 상에서 초임계 에탄올을 용매로 사용하여 리

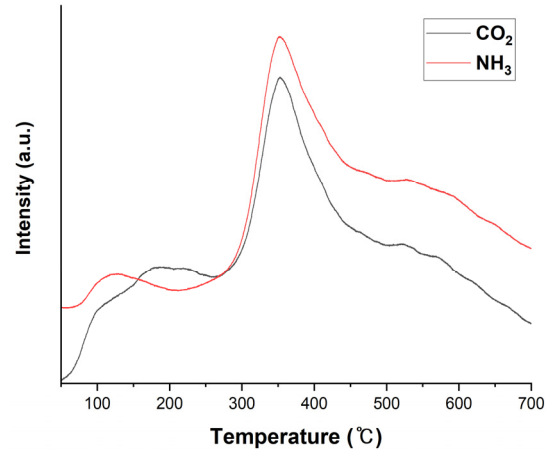


Figure 2. Temperature programmed desorption profiles of ammonia and CO_2 for the Mg-Al-oxide catalyst.

그닌 분해 반응을 수행하고, 반응 결과를 Figure 3에 나타내었다. 논문에 보고된 모든 수율은 무게를 기준으로 계산된 결과이다. 무촉매 상에서 리그닌 분해 반응을 한 경우, 바이오오일 수율은 18.7% 정도에 머물렀고, 고체 잔사물(solid residue, SR)의 수율이 56.2%로 매우 높게 나타나 리그닌 분해 효율이 매우 낮다는 것을 알 수 있다. 반면 염기 특성을 가진 MgO 촉매를 사용한 경우, 바이오오일 수율은 34.3%로 증가하고, SR 수율은 44.6%로 감소하여 리그닌 저분자화율이 무촉매 대비 상당히 증가하였다. 산-염기 특성을 동시에 지닌 Mg-Al-oxide 촉매의 경우, 바이오오일 수율은 33.9%, SR 수율은 48.8%로 MgO 촉매와 유사한 분해 수율을 보여주었다. 반면 금속 활성점이 추가된 Ru-Mg-Al (cop) 촉매를 사용한 경우, 바이오오일 수율이 36.3%로 MgO 촉매 대비 증가하였고, SR 수율도 52.6%로 동시에 증가하는 경향을 보여주었다. 함침법을 통해 제조된 Ru-Mg-Al (imp) 촉매의 경우, 바이오오일 수율은 32.2%로 감소하였고, SR 수율은 50.2% 정도였다. 전반적으로 리그닌 고분자가 저분자화 되는 정도인 액화 수율의 관점에서 무촉매 대비 촉매를 사용한 경우, 액화 수율이 크게 증가하였지만, 촉매의 종류에 따른 영향 차이는 그리 크지 않은 것으로 관찰되었다.

촉매 활성점 차이에 따른 효과는 바이오오일에 포함된 페놀계 단량체 수율에서 보다 뚜렷이 관찰되었다. Figure 3에서 보듯이, 각각의 촉매 사용에 따른 단량체 수율을 GC에서 검출된 전체 피크 면적들의 합으로 비교한 결과, GC 면적값이 무촉매 (765) < MgO (1028) < Mg-Al-oxide (1071) < Ru-Mg-Al (imp) (1280) < Ru-Mg-Al (cop) (1380) 순으로 증가하였다. 전체적으로 무촉매의 경우, 가장 낮은 단량체 수율을 나타내었고, 순차

Table 1. Textural properties of the prepared catalyst samples

Catalyst	BET surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	BJH pore diameter (nm)
MgO	5.0	0.03	N. A.
Mg-Al-oxide	220.0	0.39	3.8
Ru-Mg-Al (cop)	225.9	0.37	4.3
Ru-Mg-Al (imp)	212.2	0.23	3.8

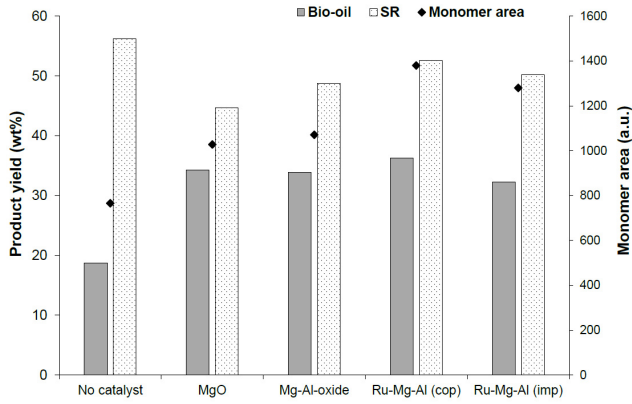


Figure 3. Effect of catalyst on the yields of bio-oil, solid residue (SR), and phenolic monomers. Reaction conditions: Temperature = 300 °C, Catalyst loading amount = 10% with respect to lignin weight, Reaction time = 1 h.

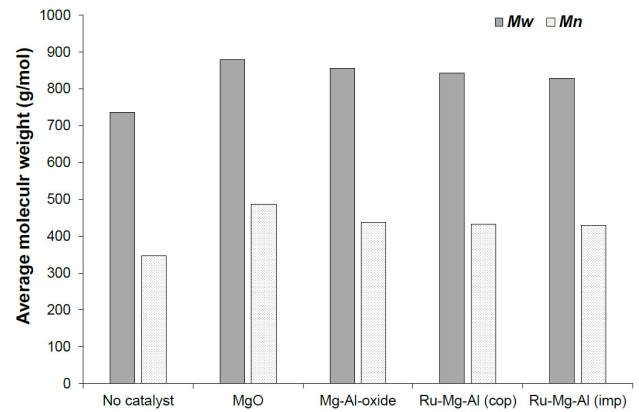


Figure 4. Effect of catalyst on weight- and number-average molecular weight. Reaction conditions: Temperature = 300 °C, Catalyst loading amount = 10% with respect to lignin weight, Reaction time = 1 h.

적으로 염기점, 산점, 금속 활성점을 추가할수록 단량체 수율이 선형적으로 증가하는 경향을 보여주었다. 선행 연구에 따르면, MgO 혹은 Mg-Al-oxide와 같은 고체 산/염기 촉매 상에서 리그닌의 C-O 결합은 주로 가에탄올분해(ethanolysis) 반응을 통하여 절단될 수 있다. 반면 루테늄(Ru)과 같은 금속 활성점은 리그닌 분해 반응 중 에탄올로부터 탈수소화 반응을 통해 수소를 추출하고, 추출된 수소를 사용하여 리그닌의 C-O 결합을 수소 첨가 분해하는 반응을 촉진한다고 알려져 있다. 따라서 Ru-Mg-Al 촉매 상에서 금속/산/염기점들의 시너지로 인해 리그닌 분해 효율이 향상되어, 가장 높은 단량체 수율을 나타낸 것으로 판단된다. 주목할 만한 점은 공침법을 통해 직접적으로 Ru를 담지한 Ru-Mg-Al (cop) 촉매가 함침법을 통해 Ru를 담지한 Ru-Mg-Al (imp) 촉매보다 더 높은 단량체 수율을 보여주었는데, 이는 공침법을 통해 담지한 Ru가 Mg-Al-oxide 촉매 기공 내부에 보다 더 잘 분산되었기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 4는 다양한 촉매 사용에 따른 바이오오일의 질량 및

수 평균 분자량(M_w 및 M_n) 변화를 보여준다. 질량 평균 분자량을 기준으로 비교해 볼 때, 무촉매의 경우, 가장 낮은 737 g mol^{-1} 의 분자량을 보여주었고, 촉매를 사용한 경우, 분자량이 $830 \sim 880 \text{ g mol}^{-1}$ 로 증가하였다. 전반적으로 촉매들 사이에 분자량 차이는 그리 크지 않았고, MgO가 가장 높은 값을 나타내었고 (880 g mol^{-1}), Mg-Al-oxide (856.5 g mol^{-1}), Ru-Mg-Al (cop) (843.5 g mol^{-1}), Ru-Mg-Al (imp) (829.2 g mol^{-1})의 순으로 감소하였다. 이러한 분자량 감소 경향은 촉매 내 산점/염기점/금속 활성점이 추가될수록 리그닌 분해 효율이 증가한다는 것을 의미하며, Figure 3에 나타난 단량체 수율 증가 경향과 일치한다. 촉매를 사용한 경우, 무촉매 경우 보다 바이오오일 분자량이 더 크게 나온 이유는 리그닌 분해 효율이 증가하여 고체 잔사물들이 바이오오일로 추가적으로 전환되었기 때문이다. 이렇게 추가적으로 전환된 바이오오일은 보다 무거운 분자들로 구성되어, 바이오오일의 전체 평균 분자량을 증가시키게 된다.

Table 2. Effect of catalyst on phenolic monomer distribution

	Compound	GC-MS Percentage Area (%)			
		MgO	Mg-Al-oxide	Ru-Mg-Al (cop)	Ru-Mg-Al (imp)
1	Guaiacol	12	4	8	12
2	2-Methoxy-4-methylphenol	5	2	5	4
3	Benzeneethanol, 2-methoxy	12	6	13	12
4	2-Methoxy-4-vinylphenol	2	2	2	2
5	Eugenol	1	1	2	1
6	2-Methoxy-4-propylphenol	3	2	5	3
7	Vanillin	5	4	4	4
8	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)	9	7	11	9
9	Acetovanillone	5	6	4	5
10	Guaiacyl acetone	7	8	5	8
11	Ethyl vanillate	7	10	8	8
12	Ethyl homovanillate	6	7	5	5
13	Dihydroconiferyl alcohol	21	36	25	24

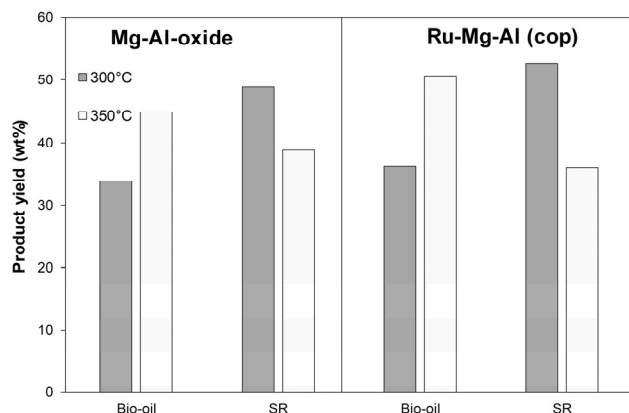


Figure 5. Effect of temperature on lignin depolymerization activity over Mg-Al-oxide and Ru-Mg-Al (cop) catalysts. Reaction conditions: Temperature = 300 or 350 °C, Catalyst loading amount = 10% with respect to lignin weight, Reaction time = 1 h.

Table 2는 다양한 촉매 사용에 따른 폐놀계 단량체 분포도 변화를 보여준다. 전체적으로 바이오오일에 포함된 폐놀계 단량체 조성은 촉매 종류에 따라 크게 변하지 않고, 유사한 분포도를 보여주었다. Guaiacol, vanillin, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol, ethyl vanillate, dihydroconiferyl alcohol 등과 같은 단량체들이 높은 비율로 생성되었고, 메톡시 및 하이드록시기와 더불어 케톤, 알데히드, 카르복실기가 포함된 다소 무거운 분자량의 폐놀계 화합물들이 주로 생성되었다. 아울러 Table 2에는 추가하지 않았으나, 2-pentanol, 1-hexanol과 같은 고급 알코올 화합물과 ethyl butyrate, ethyl hexanoate 와 같은 에스터 화합물 또한 상당량 생성되었다. 이러한 알코올 및 에스터 화합물은 에탄올로부터 유래한 생성물이며, 주로 에탄올의 탈수소화를 통해 생성된 acetaldehyde가 Mg-Al-oxide의 염기점에서 Guerbet coupling, oxidation, esterification 등 다양한 반응을 거쳐 형성된다고 보고된 바 있다[17].

3.3. 반응 조건에 따른 리그닌 분해 반응 특성

최적 촉매인 Ru-Mg-Al (cop) 촉매 상에서 크라프트 리그닌의 분해 효율을 최적화하기 위해 다양한 반응 조건(온도, 촉매 양, 반응시간)에 따른 분해 반응 특성을 조사하였다. 아울러 금속/산/염기점의 시너지 효과를 분석하기 위해 Mg-Al-oxide 촉매 반응 특성 또한 함께 비교하였다. Figure 5는 Mg-Al-oxide와 Ru-Mg-Al (cop) 촉매의 반응온도 변화에 따른 분해 수율 결과를 보여준다. 두 촉매 모두 반응 온도가 300 °C에서 350 °C로 증가할수록 바이오오일 수율이 증가하고, 고체 잔사물 수율이 감소하는 경향을 보여주었다. 구체적으로 Mg-Al-oxide의 경우, 바이오오일 수율은 34%에서 45%로 증가하고, Ru-Mg-Al (cop)의 경우, 36%에서 51%로 증가하여, 온도 변화에 따른 수율 증가폭이 Ru-Mg-Al (cop) 촉매 상에서 보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 고체 잔사물 수율의 경우에도, 온도를 350 °C로 증가한 경우, Ru-Mg-Al (cop)의 경우, 수율이 큰 폭으로 감소하여 Mg-Al-oxide 촉매보다 고체 잔사물 수율이 더 낮아지는 결과

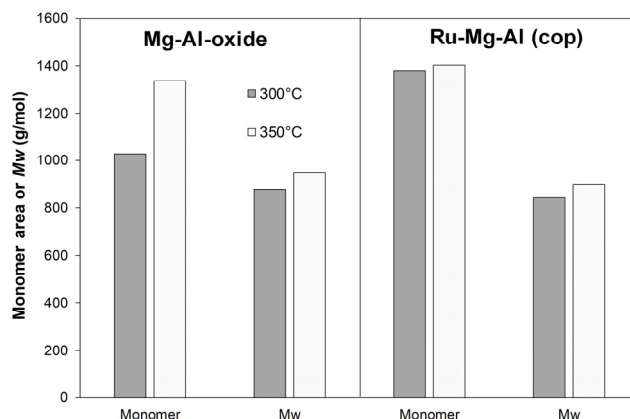


Figure 6. Effects of temperature on the monomer yield and average molecular weight for Mg-Al-oxide and Ru-Mg-Al (cop) catalysts. Reaction conditions: Temperature = 300 or 350 °C, Catalyst loading amount = 10% with respect to lignin weight, Reaction time = 1 h.

를 나타내었다(39% vs 36%).

Figure 6은 반응 온도에 따른 단량체 수율과 바이오오일의 평균 분자량 변화를 보여준다. Mg-Al-oxide의 경우, 반응온도가 300 °C에서 350 °C로 증가할 때 단량체 수율이 큰 폭으로 증가하였으나, Ru-Mg-Al 촉매의 경우, 단량체 수율은 거의 변화하지 않았다. 평균 분자량의 경우, 두 촉매 모두 온도 증가에 따라 소폭 증가하였으나, 전체적인 변화량은 그리 크지 않았다. 전반적으로 반응온도를 350 °C로 증가하였을 때, 두 촉매 모두에서 리그닌 분해 효율이 크게 증가하였으며, 금속/산/염기점을 모두 활성점으로 가진 Ru-Mg-Al (cop)가 고온에서도 더 우수한 리그닌 분해 효율을 가지는 것으로 나타났다.

Table 3은 최적 촉매인 Ru-Mg-Al (cop) 촉매 상에서 반응 온도를 350 °C로 고정하고, 촉매 양과 반응 시간을 변화시켰을 때, 그에 따른 리그닌 분해 반응 결과를 보여준다. 촉매양을 기존 사용량인 10% (투입된 리그닌 무게 대비)에서 30%로 늘릴수록 바이오오일 수율은 50.7%에서 39.5%로 감소하였으며, 고체 잔사물 수율 또한 36.1%에서 31.3%로 감소하였다. 바이오오일의 평균 분자량은 899.1 g mol⁻¹에서 836 g mol⁻¹로 감소하였고, 단량체 수율은 1404에서 1873으로 증가하였다. 이러한 반응 결과는 촉매 사용량이 증가함에 따라 반응에 참여하는 촉매 활성점이 늘어나 리그닌 분해 효율이 증가하여 보다 가벼운 분자로 구성된 바이오오일이 생성되었음을 의미한다. 반면 바이오오일 수율이 감소하는 이유는 과도한 촉매 작용으로 인해 바이오오일이 C2-C4 탄화수소와 같은 작은 분자들로 쪼개져 가스 생성물로 전환되기 때문인 것으로 판단된다.

반면 촉매 사용량을 10%로 고정된 상태에서, 반응 시간을 0.5 h에서 4 h까지 늘릴수록 바이오오일 수율은 39.9%에서 71.9%까지 증가하고, 고체 잔사물 수율은 49.7%에서 15.2%까지 감소하여 분해 효율 및 선택도 모두 크게 증가하는 것으로 나타났다. 바이오오일에 포함된 단량체 수율 또한 1279에서 2619로 급격히 증가하여, 가장 높은 단량체 수율을 보여주었다. 이러한 결과는 반응 시간이 증가함에 따라 금속/산/염기점

Table 3. Effect of catalyst loading amount and reaction time on lignin depolymerization activity for the Ru-Mg-Al (cop) catalyst at 350 °C

Entry	Catalyst loading (wt%)	Reaction time (h)	Product yield (wt%)		Monomer area (a.u.)	Mw (g mol ⁻¹)
			Bio-oil	SR		
1	10	1	50.7	36.1	1404.1	899.1
2	20		42.4	35.1	1763.2	837.1
3	30		39.5	31.3	1873.1	836.3
4	10	0.5	39.9	49.7	1279.1	899.1
5		2	55.3	33.1	1807.3	856.3
6		4	71.9	15.2	2619.4	905.7

이 촉매 작용을 통해 수소첨가분해와 가에탄올분해 반응을 계속해서 촉진시켜 리그닌을 저분자화 시킨다는 것을 의미한다. 반면 앞서 촉매 양 변화에 따른 반응 결과에서 보았듯이, 금속/산/염기점이 너무 과도하게 존재하게 되면, 리그닌이 과분해되어 가스 생성물로 전환될 수 있다. 최종적으로 반응온도 350 °C, 리그닌 대비 촉매 비율 10%, 4 h 반응을 통해 72%의 높은 바이오오일 수율과 무촉매 대비 3.5배 이상 증가한 페놀 단량체를 생산할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 크라프트 리그닌의 효율적인 저분자화를 위한 촉매로 수소화 금속 및 산-염기점을 동시에 지니는 Ru-Mg-Al-oxide 복합 촉매를 제조하고, 리그닌 분해 성능을 평가하고자 하였다. 공침법으로 제조된 Ru-Mg-Al-oxide 촉매의 특성 분석 결과, ~225 m² g⁻¹의 넓은 비표면적을 가지고, Al³⁺ 양이온이 MgO 격자에 완전히 녹아 들어간 혼합 산화물 결정 구조를 지니는 것으로 나타났다. 표면 특성 분석 결과, Ru 나노 입자들은 촉매 표면에 잘 분산되어 있으며, 다양한 세기의 산점/염기점이 높은 양으로 잘 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 촉매 내 금속 활성점-산점-염기점의 시너지 효과를 분석하기 위해 각각의 활성점을 가진 MgO, Mg-Al-oxide, Ru-Mg-Al (cop), Ru-Mg-Al-oxide (imp) 촉매들의 리그닌 분해 효율을 비교하였다. 리그닌 액화 수율은 촉매 종류에 따라 크게 변화하지 않았으나, 페놀 단량체 수율은 Ru-Mg-Al (cop) > Ru-Mg-Al (imp) > Mg-Al-oxide > MgO 순으로 감소하였다. 아울러 바이오오일의 평균 분자량 또한 단량체 수율과 동일한 순서로 증가하는 경향을 나타냄으로써, 촉매 내 금속-산-염기점이 시너지 효과를 통해 리그닌 분해 효율을 상승시킨다는 것을 확인할 수 있었다. 최적 촉매인 Ru-Mg-Al (cop) 촉매 상에서 리그닌 분해 효율을 최적화하기 위해 다양한 반응 조건(온도, 시간, 촉매양)에 따른 분해 효율을 평가하였다. 반응 온도를 300 °C에서 350 °C로 증가시키고, 촉매 양과 반응 시간을 증가시킬수록 페놀 단량체 수율이 증가하고, 바이오오일 평균분자량이 감소함으로써 리그닌 분해 효율이 증가하였다. 하지만 과도한 촉매 사용(리그닌 무게 대비 30%)은 바이오오일을 가스 생성물로 전환시켜 바이오오일 수율을 감소시키는 부작용을 유발하였다. 최종적으로 반응온도 350 °C, 리그닌 대비 촉매 비율 10%, 4 h 반응을 통해 72%의

높은 바이오오일 수율을 유지하면 무촉매 대비 3.5배 이상 증가한 높은 페놀 단량체 수율을 획득할 수 있었다.

감사

본 연구는 2018학년도 부산대학교 교내학술연구비(신임교수 연구정착금)에 의한 연구임.

References

- Ha, J.-M., Hwang, K.-R., Kim, Y.-M., Jae, J., Kim, K. H., Lee, H. W., Kim, J.-Y., and Park, Y.-K., "Recent Progress in the Thermal and Catalytic Conversion of Lignin," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **111**, 422-441 (2019).
- Bbosa, D., Mba-Wright, M., and Brown, R. C., "More than Ethanol: A Techno-Economic Analysis of a corn Stover-Ethanol Biorefinery Integrated with a Hydrothermal Liquefaction Process to Convert Lignin into Biochemicals," *Biofuel Bioprod. Biorefin.*, **12**(3), 497-509 (2018).
- Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W., and Zhang, T., "Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels," *Chem. Rev.*, **115**(21), 11559-11624 (2015).
- Roberts, V. M., Stein, V., Reiner, T., Lemonidou, A., Li, X., and Lercher, J. A., "Towards Quantitative Catalytic Lignin Depolymerization," *Chem. Eur. J.*, **17**(21), 5939-5948 (2011).
- Kristianto, I., Limarta, S. O., Lee, H., Ha, J.-M., Suh, D. J., and Jae, J., "Effective Depolymerization of Concentrated Acid Hydrolysis Lignin Using a Carbon-Supported Ruthenium Catalyst in Ethanol/Formic Acid Media," *Bioresour. Technol.*, **234**, 424-431 (2017).
- Chu, S., Subrahmanyam, A. V., and Huber, G. W., "The Pyrolysis Chemistry of a β -O-4 type Oligomeric Lignin Model Compound," *Green Chem.*, **15**(1), 125-136 (2013).
- Van den Bosch, S., Renders, T., Kennis, S., Koelewijn, S. F., Van den Bossche, G., Vangeel, T., Deneyer, A., Depuydt, D., Courtin, C. M., Thevelein, J. M., Schutyser, W., and Sels, B. F., "Integrating Lignin Valorization and Bio-Ethanol Production: on the Role of Ni-Al₂O₃ Catalyst Pellets During Lignin-First Fractionation," *Green Chem.*, **19**(14), 3313-3326

- (2017).
8. Limarta, S. O., Ha, J.-M., Park, Y.-K., Lee, H., Suh, D. J., and Jae, J., "Efficient Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol by a Combination of Metal and Base Catalysts," *J. Ind. Eng. Chem.*, **57**, 45-54 (2018).
 9. Kim, J.-Y., Park, S. Y., Choi, I.-G., and Choi, J. W., "Evaluation of Ru_xNi_{1-x}/SBA-15 Catalysts for Depolymerization Features of Lignin Macromolecule into Monomeric Phenols," *Chem. Eng. J.*, **336**, 640-648 (2018).
 10. Song, Q., Wang, F., Cai, J., Wang, Y., Zhang, J., Yu, W., and Xu, J., "Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process," *Energy Environ. Sci.*, **6**(3), 994-1007 (2013).
 11. Kim, M., Son, D., Choi, J.-W., Jae, J., Suh, D. J., Ha, J.-M., and Lee, K.-Y., "Production of Phenolic Hydrocarbons Using Catalytic Depolymerization of Empty Fruit Bunch (Efb)-Derived Organosolv Lignin on H β -supported Ru," *Chem. Eng. J.*, **309**, 187-196 (2017).
 12. Shuai, L., and Saha, B., "Towards High-Yield Lignin Monomer Production," *Green Chem.*, **19**(16), 3752-3758 (2017).
 13. Kloekhorst, A., Shen, Y., Yie, Y., Fang, M., and Heeres, H. J., "Catalytic Hydrodeoxygenation and Hydrocracking of Alcell® Lignin In Alcohol/Formic Acid Mixtures Using a Ru/C Catalyst," *Biomass Bioenergy*, **80**, 147-161 (2015).
 14. Huang, X., Korányi, T. I., Boot, M. D., and Hensen, E. J., "Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol," *ChemSusChem*, **7**(8), 2276-2288 (2014).
 15. Huang, X., Atay, C., Korányi, T. I., Boot, M. D., and Hensen, E. J. M., "Role of Cu-Mg-Al Mixed Oxide Catalysts in Lignin Depolymerization in Supercritical Ethanol," *ACS Catal.*, **5**(12), 7359-7370 (2015).
 16. Huang, X., Korányi, T. I., Boot, M. D., and Hensen, E. J., "Ethanol as Capping Agent and Formaldehyde Scavenger for Efficient Depolymerization of Lignin to Aromatics," *Green Chem.*, **17**(11), 4941-4950 (2015).
 17. Limarta, S. O., Kim, H., Ha, J.-M., Park, Y.-K., and Jae, J., "High-quality and Phenolic Monomer-Rich Bio-Oil Production from Lignin in Supercritical Ethanol Over Synergistic Ru and Mg-Zr-oxide Catalysts," *Chem. Eng. J.*, **396**, 125175 (2020).