

## 벼짚으로 부터의 리그닌 추출 및 바닐린 생성

정 원 진 · 이 호 원 · \*유 인 상 · 김 우 식  
연세대학교 화학공학과  
\*경원대학교 화학공학과

## The Extraction of Lignin and Production of Vanillin from Rice Straw

Won-Jin Jung, Ho-Won Lee, In-Sang Yoo\* and Woo-Sik Kim  
Dept. of Chemical Eng. Yonsei Univ.  
\*Dept. of Chemical Eng. Kyungwon Univ.

### ABSTRACT

Lignin was extracted from the rice straw by using the solvent mixture of buthyl alcohol and distilled water. And the experiment of vanillin production from extracted lignin was performed with the oxidation catalysts :  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . The optimum conditions of lignin extraction are the reaction temperature  $120^\circ\text{C}$  and the mixture of 250mL buthylalcohol, 250mL, distilled water and 25 g rice straw in the presence of 2.5 g p-toluenesulfonic acid. The yield of vanillin from extracted lignin increased linearly with the increase of reaction temperature. And it increased with the order of  $\text{Cu}(\text{OH})_2 < \text{CuO} < \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as oxidation catalysts. The maximum yield of vanillin was 9% in the presence of 2.5%(w/v)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  under the following conditions: temperature,  $180^\circ\text{C}$ ; pressure, 13atm; pH 4.0 and reaction time, two hours.

### 서 론

최근 석유 자원을 대체하기 위하여 폐농산물 및 산림 자원으로 부터 고급의 화학물질을 생성하는 Biomass의 재활용에 관한 연구가 활발히 진행중에 있다. Biomass는 성분상 약간의 차이가 있으나 대부분 셀룰로오스, 헤미 셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있는 바, 농산 폐기물 중의 섬유소 자원의 활용 방안은 에탄올 생산을 중심으로 상당한 진척을 보이고 있으나(1,2), 리그닌의 분리 및 이의 이용에 관한 연구는 미비한 실정이다.

리그닌으로 부터 얻을 수 있는 화학물질로는 페놀, 벤젠 및 바닐린등이 있는바(3,4), 이중 바닐린은 비교적 부가가치가 높은 향료로서 국내에서는 생산되지 않고 있으며, 외국에서 생산되는 바닐린은 주로 목질자원의 펄프공정시 나오는 폐액으로 부터 제조되고 있다(5).

따라서 본 연구에서는 우리나라의 대표적 농산자원인 벼짚의 효율적 이용에 관한 연구의 일환으로서 벼짚 중에 함유된 리그닌을 용매 추출법으로 전처리시켜 추출 분리한 후, 반응 조건에 따른 바닐린 생성 실험을 행하

여 최적의 반응조건을 규명하였다.

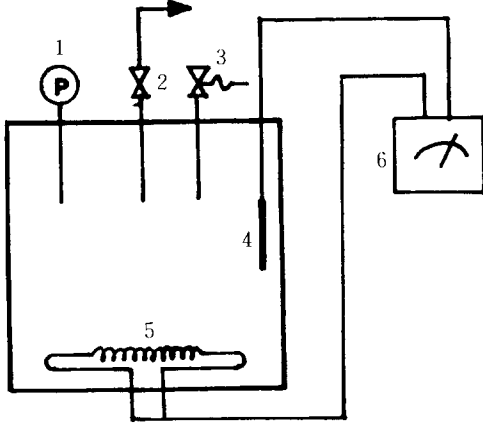
### 재료 및 방법

#### 실험재료

본 실험의 재료로는 경기도산의 건조된 벼짚을 사용하였는 바, 이의 구성성분 함량은 건조함량 기준으로 셀룰로오스 35.6%, 헤미셀룰로오스 34.2%, 리그닌 15.8%, 회분 14.4%이었고, 초기 수분 함량은 10.8%이었다.

#### 리그닌의 용매 추출

부틸알코올과 물을 1:1로 혼합한 용매 500ml에 벼짚 25g을 Fig. 1과 같은 고압반응기(2L, Stainless steel)에 넣고, 반응시간을 1~4시간, 반응온도를  $80\sim 180^\circ\text{C}$ , HCl과 P-toluenesulfonic acid를 0.1~1.0%로 변화시키며 실험하였다. 각각의 조건에 따른 실험을 행한 후, 내용물질을 상온에서 바로 냉각, 여과시켜 용매가 완전히 제거될 때까지 세척하고,  $90^\circ\text{C}$ 로 1일간 건조시킨 후 무게를 측정하였으며, 반응 후 남아있는 벼짚의 잔량분율[residue yield: (전처리 후의 벼짚의 무게) / (전처리 전의 벼짚의



- |                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| 1. Pressure gauge   | 4. Thermocouple           |
| 2. Vent check valve | 5. Heating element        |
| 3. Safety valve     | 6. Temperature controller |

Fig. 1. Apparatus for high pressure delignification process.

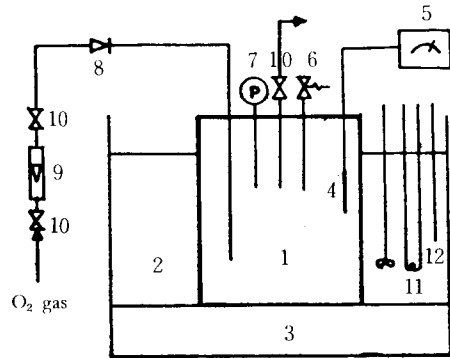
부계))로 나타내었다. 또한 리그닌 추출율은 (전처리 전 벗짚에 함유된 리그닌량-전처리 후 벗짚속의 리그닌량) / (전처리 전 벗짚에 포함된 리그닌량)으로 정의하였다.

**바닐린 생성반응**

벗짚에서 추출 분리한 리그닌 용액(리그닌 농도 8 g / l.) 500ml에 산소를 산화제로 하여 반응기 내부의 압력을 13atm, 산소의 도입유속을 1.67ml / sec, pH를 4로 고정하고 반응온도를 140~180℃, 산화촉매 (CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O)의 농도를 0.5~3.0%(w / v), 반응시간을 0.5~3.0hr로 변화시키면서 실험하였다. 바닐린 생성반응을 위해 Fig. 2와 같은 고압반응기를 사용하였으며, Table 1은 반응기의 조작조건을 나타내었다. 반응기 하단으로 산소를 연속적으로 과량 공급하여 포화 산화반응이 일어날 수 있도록 하였으며 산소의 주입구에 분배관을 설치하여 산소기포와 반응액과의 혼합이 잘 이루어 지도록 하였고, 테프론 바를 사용하여 반응액이 충분히 혼합되도록 교반시켜 주었다.

**분석 방법**

처리된 벗짚의 셀룰로오스 함량은 수정된 Norman-Jenkin 방법(6)으로, 리그닌은 Acetyl bromide은 법(7)으로, 회분은 ASTM-1102법을 사용하여 각각 측정하였으



- |                                    |                 |
|------------------------------------|-----------------|
| 1. High pressure oxidation reactor | 2. Oil bath     |
| 3. Magnetic stirring controller    | 4. Thermocouple |
| 5. Temperature controller          | 6. Safety valve |
| 7. Pressure gauge                  | 8. Check valve  |
| 9. Oxygen flow meter               | 10. Gate valve  |
| 11. Heating element                | 12. Thermometer |

Fig. 2. Apparatus for high pressure oxidation process from lignin to vanillin.

며, 헤미셀룰로오스는 위 값들의 잔량으로 나타내었다. 또한 바닐린의 생성량은 시료를 즉시 냉각하여 원심분리시킨 후 HPLC(Beckman)을 사용하여 분석하였으며, 이때의 분석조건은 Table 2와 같고 사용 용매(메틸알코올, 증류수)는 모두 기기 분석용 시약을 사용하였다.

**결과 및 고찰**

**리그닌의 추출**

부틸 알코올 250ml와 물 250ml의 혼합용매에 촉매로서 HCl 또는 P-toluenesulfonic acid를 2.5ml 넣고 2시간 반응시켰을 때 반응온도에 대한 리그닌 추출율 및 잔량분율을 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도가 높을수록 리그닌 추출율은 계속적으로 증가하고, 잔량분율은 감소하나 120℃ 이상에서는 추출된 리그닌 양에 비해 잔량의 감소량이 상대적으로 큰 바, 이는 리그닌 이외의 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스의 분해가 일어나기 때문(8)으로 사료되며, 따라서 리그닌의 최적 추출 조작온도는 120℃로 판단된다. 한편 P-toluenesulfonic acid를 촉매로 사용하였을 경우 HCl을 사용한 경우보다 15% 이상의 리그닌 추출 효과를 보았다.

반응온도를 120℃로 하고 앞에서와 같은 조건하에서 반응시켰을 때 반응시간에 대한 리그닌 추출율은 Fig. 4와 같다. HCl을 촉매로 사용한 경우 리그닌 추출율은

Table 1. Operating conditions of high pressure reactor

Item	Quantity
Reactor diameter (cm)	13.38
Reactor height (cm)	14.38
Reactor material	Stainless steel
Reactor temperature (°C)	140–180
Reaction pressure (atm)	13
Reaction time (hr)	0.5–3.0
Catalyst	CuO, Cu(OH) <sub>2</sub> , CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O
Catalyst concentration (% (w/v))	0.5–3.0

Table 2. Operating conditions of HPLC

Content	Condition
Column packing material	Polymerized silica
Column diameter (cm)	4.6
Column length (mm)	250
Solvent flow rate (ml./min.)	0.7
Solvent ratio	Methanol : Water = 60:40
Detector	UV detector
UV wave length (nm)	280

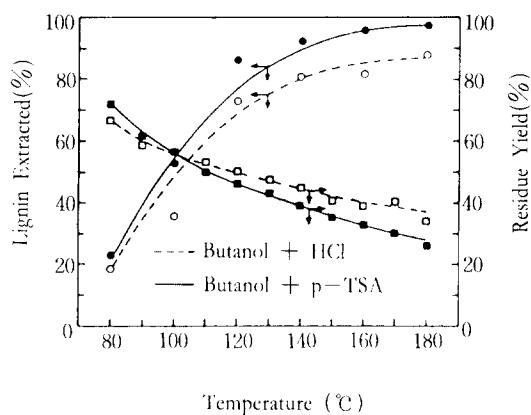


Fig. 3. Effect of temperature on delignification process of rice straw.  
(Butanol + Water(1:1) 500mL, Rice Straw: 25 g, p-TSA: 2.5mL, HCl: 2.5mL, Reaction Time: 2hr.)

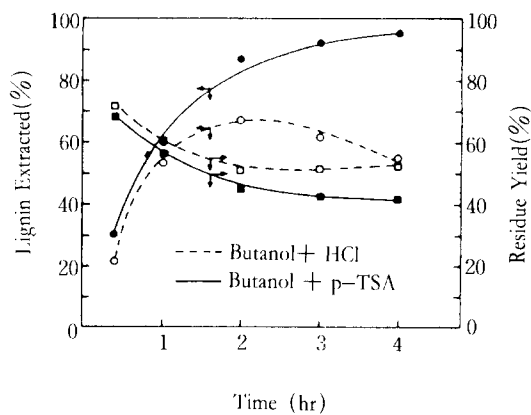


Fig. 4. Effect of reaction time on delignification process of rice straw.  
(Reaction Temperature: 120°C, Other Conditions: the same as Fig. 3)

반응시간이 경과함에 따라 증가하다가 2시간 이후에는 감소하였는 바, 이는 HCl 촉매가 리그닌이 분해되어

생긴 Carbonium ion을 치환시키지 못해 재응축되는 현상 때문으로 사료된다. 그러나 P-toluenesulfonic acid를 촉매

로 사용한 경우에 리그닌 추출율은 2시간 이후에도 계속적으로 증가하여 P-toluenesulfonic acid가 분해된 리그닌의 카르보닐 이온을 치환시켜 리그닌의 응축이 일어나지 않음을 보여 주고 있다.

촉매로서 P-toluenesulfonic acid를 사용하였을 경우 2시간 반응시켰을 때 리그닌 추출율은 87%, 4시간 경과 후에는 95%의 추출율을 나타내었다.

### 바닐린 생성반응

산화촉매를 사용하지 않은 경우 반응온도 및 반응시간 변화에 대한 바닐린 생성 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 바닐린의 생성량이 증가하여 최대 생성량을 가진 후 생성된 바닐린이 바닐린 산으로 연속해서 산화됨에 따라 감소하는 것으로 나타났고, 반응온도가 높아짐에 따라 최대 생성량을 갖는 시간이 단축되는 데 이는 고온일수록 열분해에 의한 산화반응이 촉진되기 때문으로 사료된다.

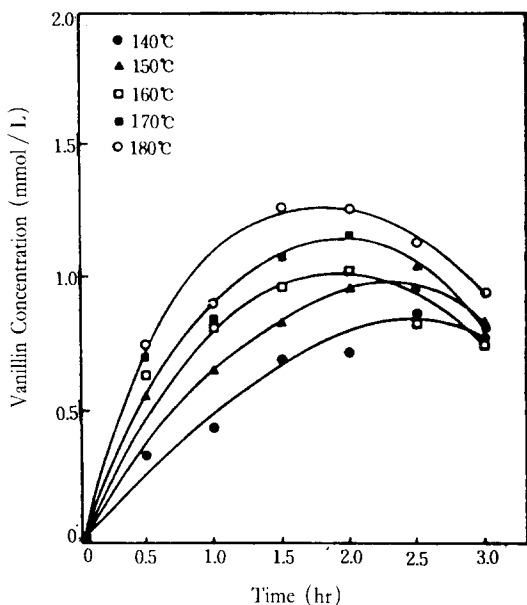


Fig. 5. Effect of reaction time on vanillin production, no catalyst.  
(Pressure: 13atm, pH: 4)

각종 산화촉매가 바닐린 생성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 산화촉매로서 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub> 및 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O를 사용하고 촉매의 농도를 0.5~3.0%(w/v), 반응시간을 0.5~3.0hr로 변화시키면서 반응시켰을 때의 바닐린 생성결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. 반응시간

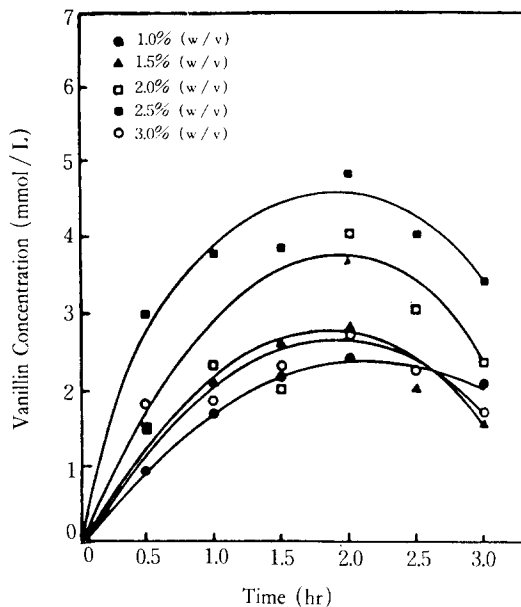


Fig. 6. Effect of reaction time on vanillin production. (Catalyst: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Reaction Temperature: 180°C, Other Conditions: the same as Fig. 5)

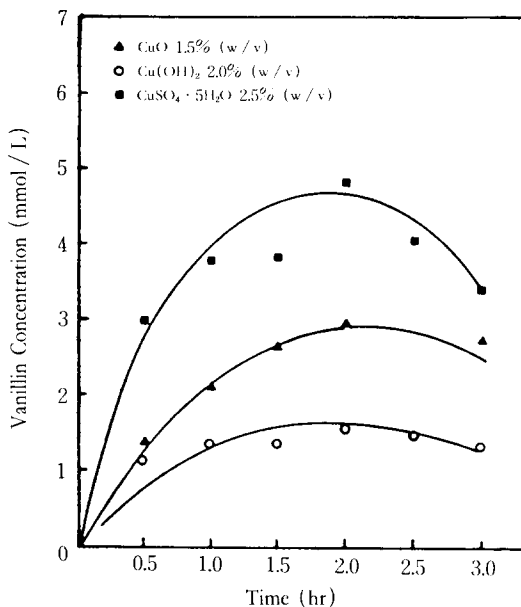


Fig. 7. Effect of reaction time on vanillin production with various catalyst. (Reaction Temperature: 180°C Other Conditions: the same as Fig. 5)

이 경과함에 따라 바닐린 생성량은 최대 생성량을 가진 후 감소하였는 바, 이러한 이유는 산화촉매를 사용하지 않은 경우와 마찬가지로 산화반응이 계속되면서 바닐린이 바닐린 산으로 연속적으로 변화되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 반응시간을 2hr로 하고 산화촉매로서  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2.5%(w/v),  $\text{CuO}$  1.5%(w/v) 및  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  2.0%(w/v)를 사용하였을 때 바닐린 생성량은 각각 4.88, 2.99 및 1.60mol/L로 나타났다.

## 요 약

부틸알코올과 증류수를 유기용매로 사용하여 벗질을 전처리하고 리그닌을 추출하였으며, 추출된 리그닌으로부터 적절한 산화촉매( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 하에서 바닐린 생성 실험을 하였다.

벗질로부터 리그닌 분리 추출의 최적조건은 p-toluenesulfonic acid 2.5g을 촉매로하여 부틸알코올과 물을 1:1로 혼합한 용매 500ml에 벗질 25g을 넣고 120°C 하에서 반응시켰을 경우이었다.

한편 리그닌으로부터의 바닐린 수율은 반응온도의 증가에 따라 선형적으로 증가하였고, 촉매 종류에 따라  $\text{Cu}(\text{OH})_2 < \text{CuO} < \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  순으로 증가하였으며, 촉매로서 2.5%(w/v)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고 180°C에서 2시간 반응시켰을 때 바닐린의 최대 수율은 9%이었다.

## 감 사

본 연구는 동양화학공업주식회사의 연구지원에 의하여 이루어진 것이며, 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Black, G.M., Webb, C., Matthews, T.M. and Atkinson, B. (1984), *Biotech. & Bioeng.*, **26**, 134
2. Mikanishi Kotoyoshi & Tsuneno, Yasui (1980), *Agric. Bio. Chem.*, **44(8)**, 1885
3. S.W. Drew, K.J. Kadam, S.P. Shoemaker and P.Hall (1978), *AIChE Symp. Series*, **74**, 181
4. I.S. Goldstein (1981), *Biotech. & Bioeng. Symp.*, **6**, 293
5. K.G. Forss, E.T. Talka and K.E. Fremer(1986), *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 103
6. E.W. Louis (1944), *Wood Chemistry*, Reinhold, publishing., 582
7. I.M. Morrison (1972), *J. Sci. Ed. Agric.*, **23**, 1463
8. T.K. Ghose, P.V. Pannir Selvam & P. Ghosh (1983), *Biotech. & Bioeng.*, **25**, 2577

(Received March 8, 1990)