목재의 Fast Pyrolysis에 의한 페놀수지 제조용 페놀성물질 획득

Inducing the Phenolics from Wood to substitute synthetic phenols for Resin through Fast Pyrolysis

2003. 8. 13.

서 울 시 립 대 학 교

명 소 영

발표내용 및 순서

I. 기존의 페놀수지

II. Natural resin의 필요성

III. 리그닌에 대한 화학적 고찰

IV. 리그닌 fragment 개선

V. 열분해 메카니즘

1. 페놀수지

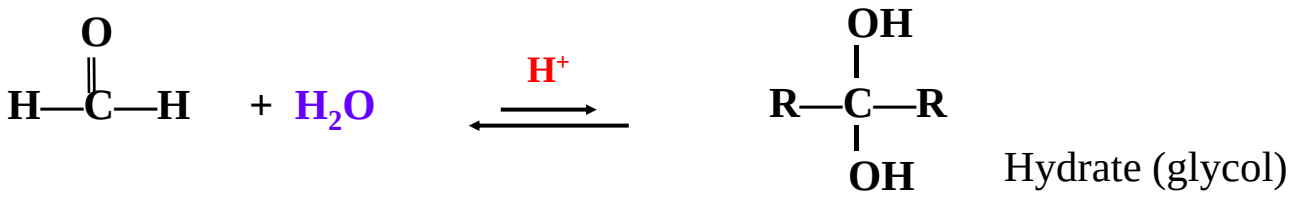
- phenol-formaldehyde resin

- Novolack
  - Acidic condition
  - Excess phenol with formaldehyde
- Resole
  - Basic condition
  - Excess formaldehyde with phenol

I. 페놀수지

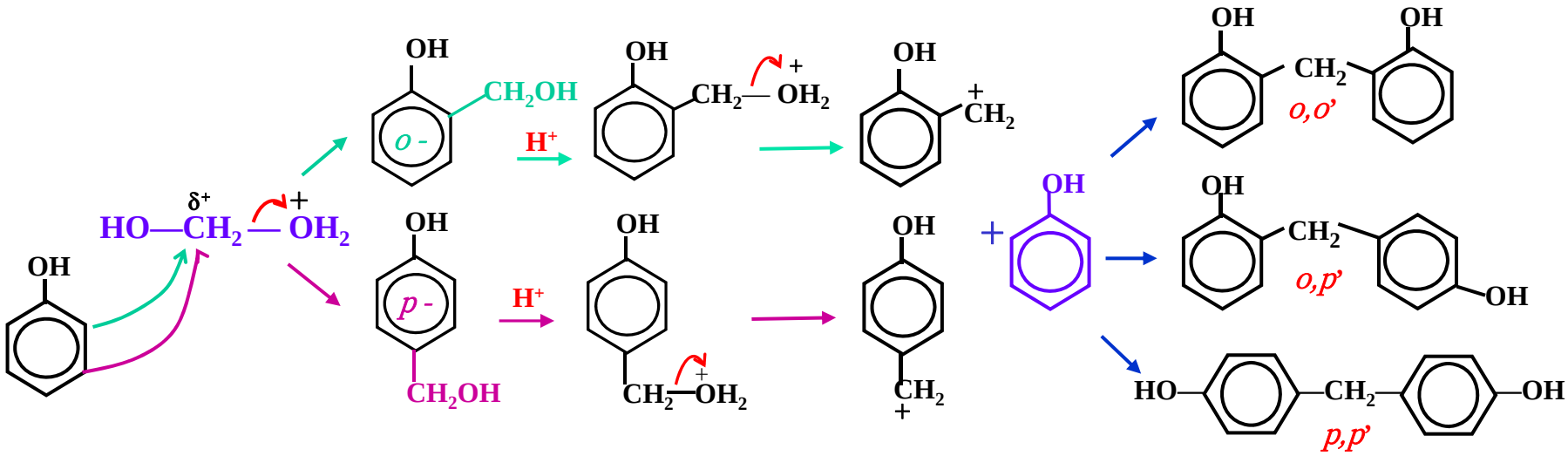
- Novolack 제조 메카니즘

1st) methylene glycol 형성



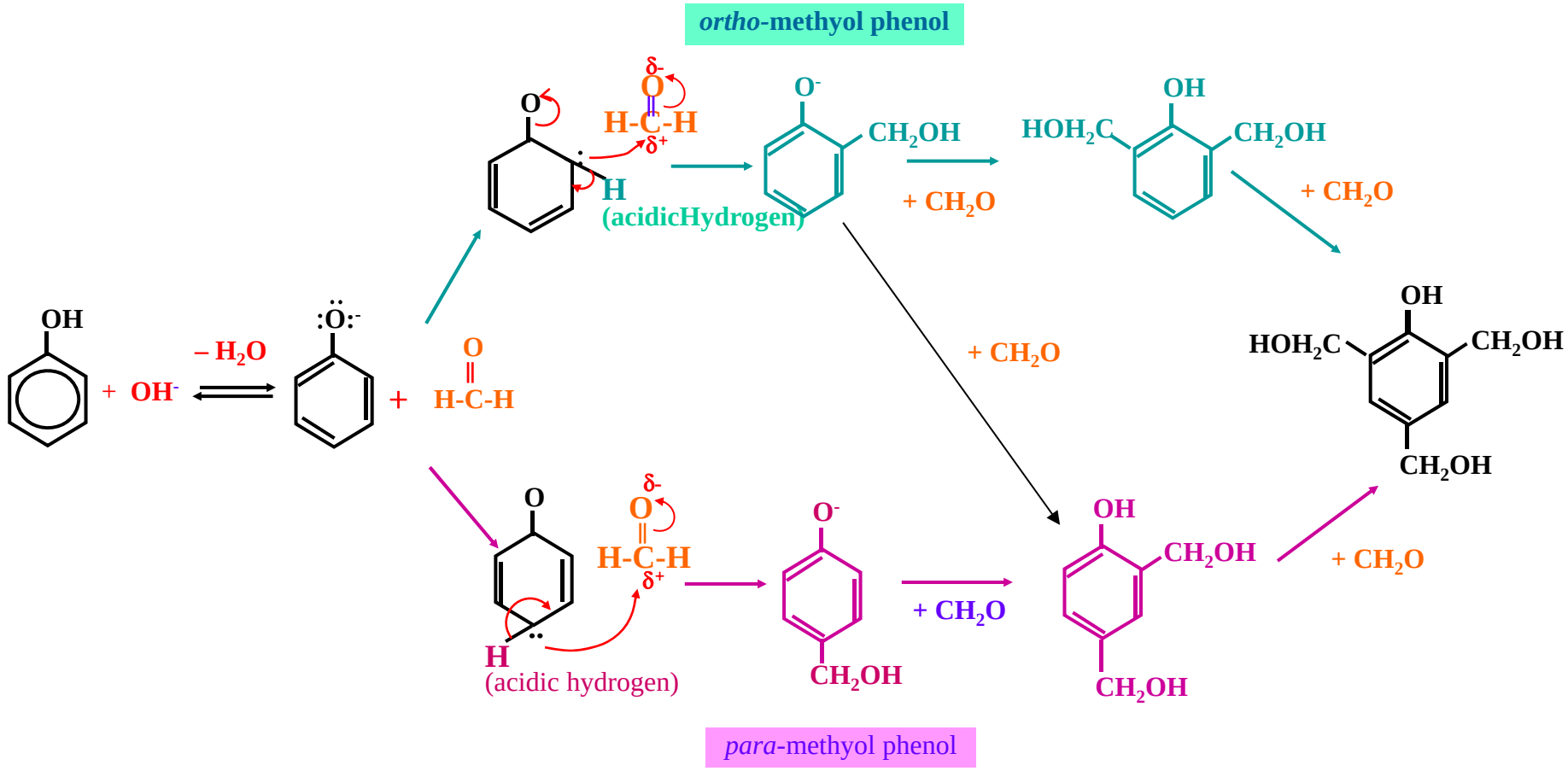
2nd) Phenol + Glycol

3rd) Cross linking



1. 페놀수지

- Resole 제조 메카니즘



II. Natural resin의 필요성

– 페놀수지 한계점을 중심으로...

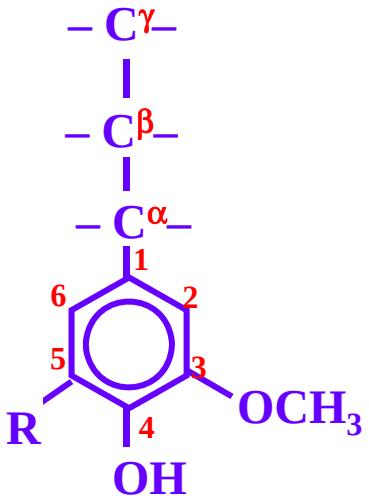
• Ecological Reason

- Regular simple structure
  ⇒ monomer 형태로 휘발/방출
- Phenol, formaldehyde가 가지는 생물학적 독성
- 페놀수지 관련공정 사용 용매의 비환경성 및 독성

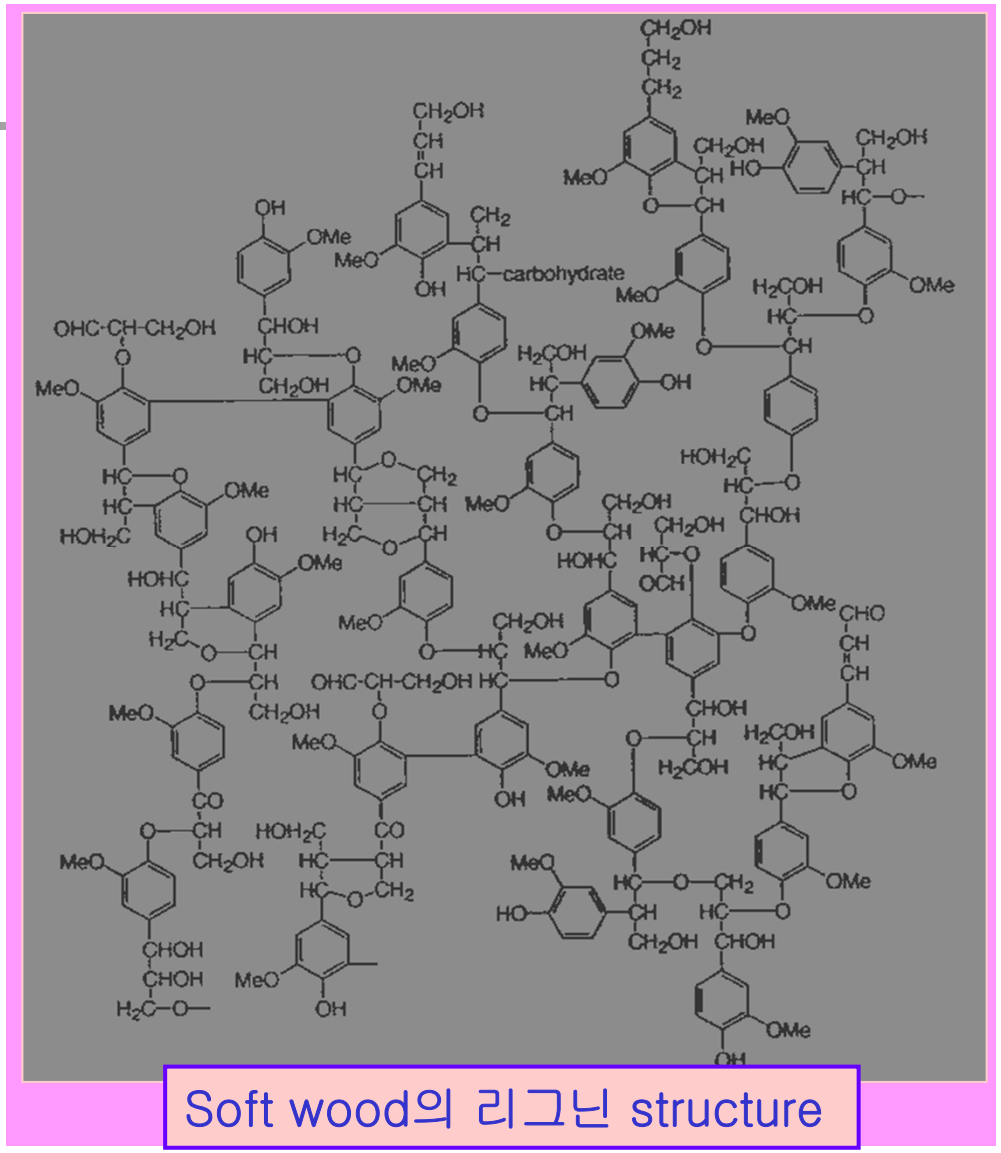
• Economical Reason

- 유한 자원인 석유에서부터 얻어짐
- 국제정세에 따라 변동하는 석유 가격

III. 리그닌의 화학구조적 고찰



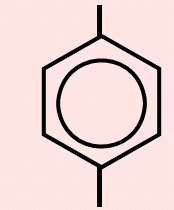
Phenyl propane unit



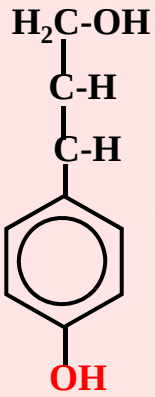
Soft wood의 리그닌 structure

III. 리그닌의 화학구조적 고찰

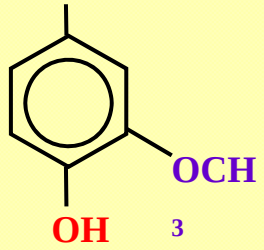
- 기본 구성 Unit ...



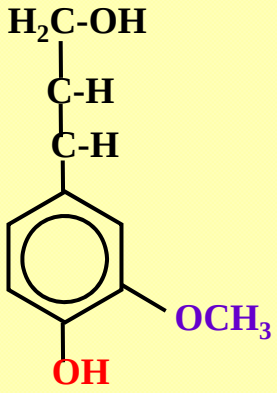
Hydroxyphenyl (=*H*)



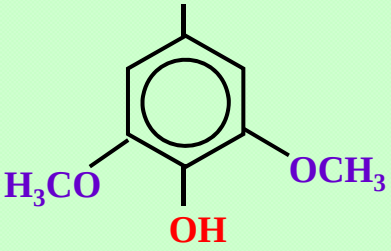
H-CHCHCH$_2$OH
p-coumaryl alcohol



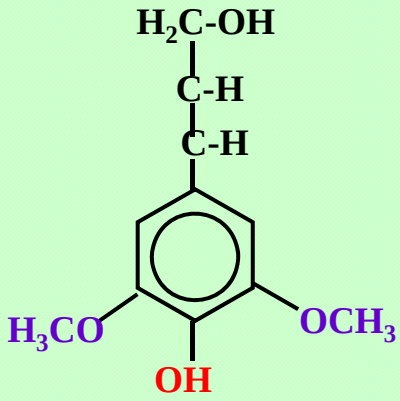
Guaiacyl (=*G*)



G-CHCHCH$_2$OH
coniferyl alcohol



Synringyl (=*S*)

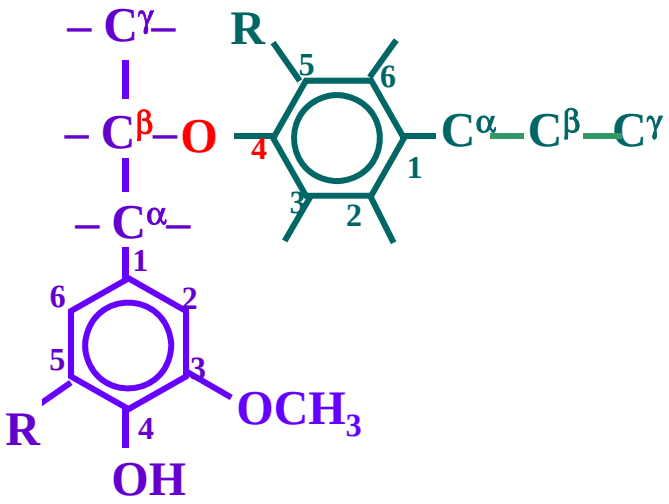


S-CHCHCH$_2$OH
sinapyl alcohol

III. 리그닌의 화학구조적 고찰

- Unit간의 결합

Type of linkage		Soft Wood	Hard Wood
β-O-4	(Arylgycerol-β-aryl ether)	46	60
β-5	(Phenylcoumaran)	11	6
α-O-4	(Noncyclic benzyl aryl ether)	7	7
5-5	(Biphenyl)	10	5
4-O-5	(Diaryl ether)	4	7
β-1	(1,2-Diarylpropane)	7	7
β-β	(Resinol)	2	3
others		13	5



Ⅳ. 리그닌 fragment 개선

- 회수방법에 따른 리그닌의 종류

Milled wood lignin(MWL)	ball mill dioxane-water mixture로 추출
Brauns native lignin(BNL)	ethanol로 추출한 후 ether로 침전시킴
Klason lignin	차가운 농축 sulfuric acid로 처리
Kraft lignin	sodium hydroxide와 sodium sulfide 혼합물 처리
Swelled-enzyme lignjn (SEL)	유기용매로 부풀린(Swelled) 후 cellulase 처리
Organosolve ligin	펄프공정 유기용매 녹여다른 용매로 추출
Celluloytic-enzyme lignin(CEL)	purified 된 cellulase(가수분해효소) 이용 분리

Ⅳ. 리그닌 fragment 개선

- 페놀 수지 합성 시 반응성 향상(1)

반응성 개선의 Key Point

- 분자량이 적고 Polydispersity가 1에 가까울 것
- free phenolic hydroxyl group이 많을 것
- ortho-, para- 위치의 open reactive site 수가 많을 것
  (= aromatic methoxyl group)이 적을수록 유리함

Ⅳ. 리그닌 fragment 개선

- 작은 분자량, 고른 분자량 분포!!

lignin들의 분자량 비교

- Kraft lignin
  - Molecular-average weight(M_w) = ~1600
  - Polydispersity (M_w/M_n) = 19
- MWL
  - Molecular-average weight(M_w)= ~20, 000
  - Polydispersity (M_w/M_n) = ~3
- Organosolve lignin
  - Molecular-average weight(M_w) = 2000~3000
  - Polydispersity (M_w/M_n) = ~3
- Pyrlytic Lignin
  - Number-average weight (M_n) : 250~350
  - Polydispersity (M_w/M_n)(M_w/M_n) : 약 1.5

Ⅳ. 리그닌 fragment 개선

- Free Phenol Hydroxy Group 증가

기존의 Hydrogenation 방법들

- Hydrogen donating solvents(ex: tetralin) 처리
- catalytic hydrogenation
  - 용매 이용 시 보다 수율 증가
    - = hydrogen donating solven의 Lignin matrix에 대한 permeability가 낮기 때문
  - Chemisorbed, reactive, hydrogen이 촉매 표면 존재 시 수율 증가
  - Nickel/molybdenum, palladium Cu, Fe_2O_3 등
- Lignin degradation products에 High boiling fraction법 적용

Ⅳ. 리그닌 fragment 개선

- Free Phenol Hydroxy Group 증가

Hydrogen donating compounds의 역할

- monophenol의 yield 증가 char formation 감소.
- medium에 hydrogen atom이 존재 시
  - dehydroxylation이 저감
  - Hydrogenation 과정 중
    ally, vinyl substituents가 degradation 되는 것을 막기 위한 역할
  ⇒ ethyl, propyl substituted phenols의 양이 많아짐

Ⅳ. 리그닌 fragment 개선

- Open reactive O-, P- position

시료 선택

•Soft Wood를 선정할 경우 유리함
  - 리그닌 구성 단위 중 Guacyl unit가 대부분을 차지

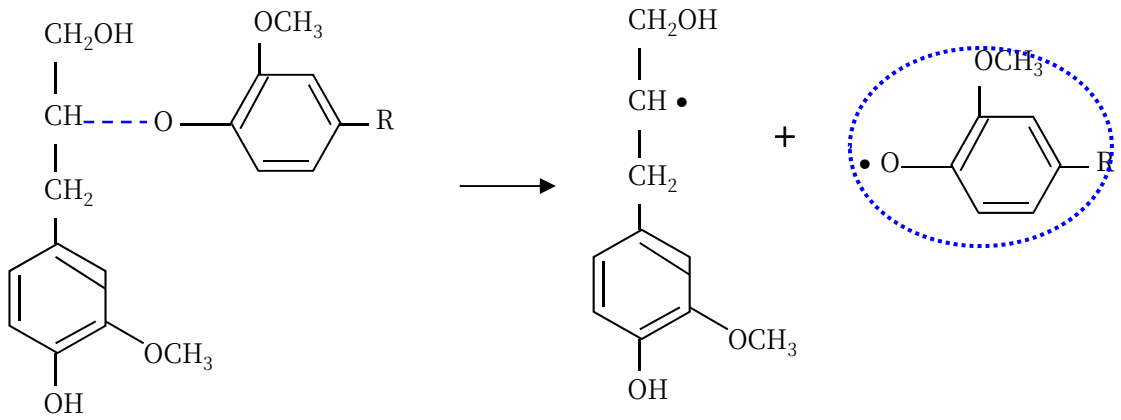
Demethylation 반응의 유도

• Demetoxylation의 어려움
  = 공명구조가 가지는 안정성 때문에
  페닐group에 결합되어진 $-OCH_3$를 선택적으로 끊기 어려움

• Demethylation의 유도 + H의 결합
  ⇒ -OH 기로 전환

V. 리그닌 열분해 메카니즘

- Free radical mechanism



V. 리그닌 열분해 메카니즘

- Free radical mechanism