

## 용매 추출을 사용한 바닐린 생산공정의 개념 설계

김은규 · Thang Toan Vu · 송대성<sup>†</sup>

전남대학교 화학공학부  
61186 광주광역시 북구 용봉로 77  
(2022년 1월 26일 접수, 2022년 2월 25일 수정본 접수, 2022년 3월 23일 채택)

## Conceptual Design of Vanillin Production Process Using Solvent Extraction

Eunkyu Kim, Thang Toan Vu and Daesung Song<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea  
(Received 26 January 2022; Received in revised form 25 February 2022; Accepted 23 March 2022)

### 요 약

본 연구에서는 크라프트 리그닌(Kraft Lignin)을 사용해 바닐린을 생산하는 공정의 개념 설계를 진행하였다. 기존 크라프트 리그닌은 대부분 저품질의 보일러 연료로 사용되거나 폐수로 버려지고 오직 2% 이하의 리그닌만 고품질의 제품으로 정제된다. 버려지는 크라프트 리그닌을 활용하기 위해 새로운 공정을 제안하였다. 기존 바닐린 생산 개념 공정은 NaOH를 사용한 알칼리 산화, 여과, 크로마토그래피, 결정화 단계로 진행됐다. 이중 상용화가 어려운 크로마토그래피를 용매 추출 공정으로 변경하였다. 제안된 용매 추출 공정의 바닐린 회수율 92.9%, 순도 99.5%이며, 이는 기존 크로마토그래피 공정과 유사한 수준이다. 크로마토그래피와 비슷한 결과를 보이는 용매 추출 공정이 기존 크로마토그래피 공정을 대체할 수 있는 이유를 분석하였다.

**Abstract** – This study presents a conceptual design of vanillin production from Kraft lignin. Most of the existing Kraft lignin is used as low-quality boiler fuel or discarded as wastewater, and only 2% or less of lignin has been refined into high-quality products. We propose the process developed in this study to utilize discarded Kraft lignin. The existing vanillin production concept process consisted of alkali oxidation using NaOH, filtration, chromatography, and crystallization. Chromatography, which is difficult to commercialize, was changed to a solvent extraction process. The recovery rate of vanillin of the proposed solvent extraction process is 92.9%, and the purity is 99.5%, which is similar to the existing chromatography process. The reason why the solvent extraction process showing similar results to chromatography can replace the existing chromatography process was analyzed.

Key words: Vanillin, Kraft lignin, Solvent extraction

### 1. 서 론

#### 1-1. 연구배경

바닐린(Vanillin)은 독성이 약한 방향족 화합물로 식품, 제약, 향수, 화장품, 정밀화학제품 등에서 다량으로 사용되는 유용한 화합물이다. 바닐린 생산은 크게 석유 기반 합성물, 침엽수 리그닌(Lignin) 기반 생성물, 자연 추출물로 구분된다. 전체 바닐린 수요 18,000ton/yr 중 자연추출 기반 바닐린 생산량은 1%보다 적으며 석유 기반 합성물이 전체 수요의 80% 이상을 공급한다[1-3]. 석유 기반 합성물이

시장의 대부분을 차지한 이유는 자연추출 기반 바닐린의 높은 가격과 적은 생산량으로 경제적인 제품을 만들지 못하기 때문이다[4]. 부족한 수요를 충족시키기 위해 석유 기반의 바닐린을 생산하지만, 석유 기반의 바닐린은 재활용이 어렵고 친환경적인 바닐린 생산과 비교해 온실가스를 더 많이 배출하는 것으로 알려져 있다[1]. 환경을 지키기 위한 움직임이 활발한 요즘 소비자의 요구를 만족시키기 위해 석유 제품에서 벗어나 친환경적인 제품을 생산할 필요가 있다.

친환경적인 바닐린 생산에도 바닐린 쿵을 사용하는 공법, 나이트로벤젠으로 리그닌을 산화시키는 공법, 공기 중의 산소로 크라프트 리그닌(Kraft Lignin)을 산화시키는 공법이 존재한다. 바닐린 쿵에서 바닐린을 추출하는 공법은 뜨거운 물에 데치기, 에탄올에 담그기와 같이 복잡한 공정을 필요로 하지 않아 에너지 소비가 가장 적은 공법이다. 하지만, 바닐린을 바닐린 쿵에서 추출할 경우 가격이 \$수 백/kg으로 석유 기반 합성물 \$10/kg에 비해 높은 가격은 상업화 공정

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dssong@jnu.ac.kr

‡이 논문은 광운대학교 고재욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

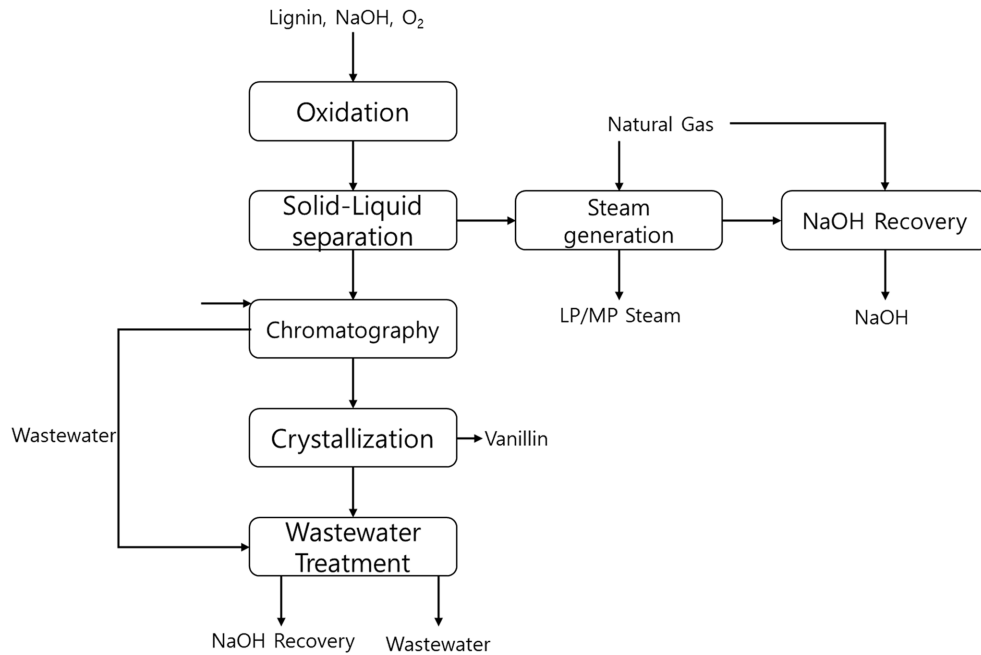
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에 적합하지 않다[5]. 나이트로벤젠은 바닐린을 생산하기 가장 효율적인 방법으로 알려져 있지만, 나이트로벤젠을 사용한 바닐린 생산은 공정 비용이 많이 들어 유독한 성분을 포함하게 되어 상업적으로 이용이 어렵다[6]. 따라서, 환경친화적이며 가격도 적절한 산소로 크라프트 리그닌을 산화시키는 방법이 합리적이다.

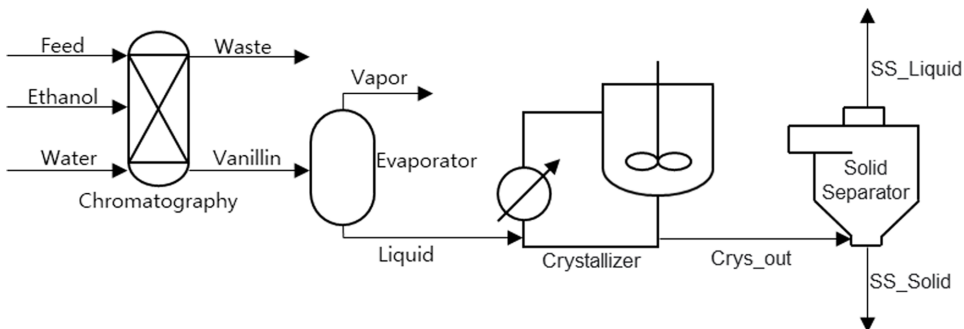
연간 추출되는 크라프트 리그닌의 90%는 목재 및 제지 산업에서 나온다. 제지 산업은 거대하고 전 세계적으로 존재하고 있어 부산물로 발생하는 크라프트 리그닌은 산업적인 접근성이 높다[7]. 그럼에도 지금까지 산업에서 발생하는 크라프트 리그닌의 대부분은 저품질의 보일러 연료로 사용되거나 폐수로 버려지고 오직 2% 이하의 리그닌만 고품질의 제품으로 정제되어 왔다[1,8]. 이는 크라프트 리그닌의 상업화 공정 및 바이오 기반 합성물 생산에 관한 연구가 부족하기 때문으로 보여 진다. 석유 기반 합성물 생산에 관한 연구는 지난 몇십 년간 꾸준히 크게 발전해 왔지만, 바이오 기반 합성물 생산에 관한 연구는 비교적 크게 발전하지 않아 아직 연구가 필요한 분야이다[9]. 경제적인 크라프트 리그닌의 상업화 공정 개발은 폐기되는 리그닌을 친환경적이며 가치가 있는 제품으로 바꾸

어 낼 수 있다.

최근에도 크라프트 리그닌을 효율적으로 바닐린으로 전환하는 방법에 대한 연구는 진행되고 있다. 예를 들어 테트라부틸암모늄 이온(Tetrabutylammonium Ion)이 존재하는 용액의 리그닌에서 바닐린을 생산하는 연구[10], 알칼리성 습식 산화에 의해 생성된 바닐린을 Ultra 및 Nano 필터로 분리하는 연구[11], 리그닌 단량체 사이의 연결이 바닐린 수율에 미치는 영향에 대한 연구[12], 리그닌으로부터 제조한 바닐린의 적절한 정제 공정에 대한 연구[13], 다양한 촉매를 활용해 바닐린을 제조하는 공정[14-16] 등이 있지만, 여전히 Lab-Scale에서의 실험으로 상용화 공정에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 산소를 사용해 크라프트 리그닌을 바닐린으로 전환하는 상업화 공정을 제안한다. 기존 공정(반응기, 필터, 흡착, 크로마토그래피(Chromatography), 결정화)과 크로마토그래피 대신 LLE(Liquid-Liquid Extraction) 공정을 추가한 새로운 공정의 pH, 결정 온도, 수율 등을 비교해 LLE가 크로마토그래피를 대체할 수 있음을 설명한다.



(a) Overview of conventional process



(b) Conventional chromatographic process

Fig. 1. Scheme of conventional process [17].

## 2. 대상공정 설명

크라프트 리그닌으로부터 바닐린을 생산하기 위한 기존 공정은 Fig. 1(a) 과같이 산화 반응기, 고액 분리 필터, 이온 교환 크로마토그래피, 결정화기, 폐수 처리기로 이루어져 있고 효율적인 공정을 위해 부가적으로 Steam 생성기 및 NaOH 재생기를 사용한다.

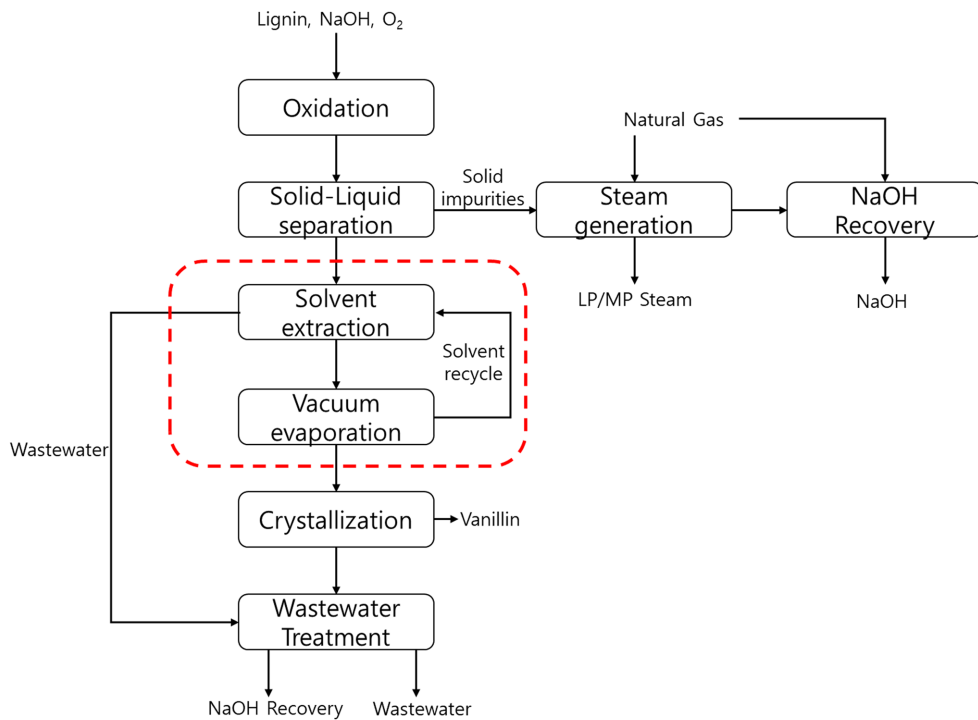
이 공정에서 크라프트 리그닌은 산소와 반응해 바닐린으로 분해되며 미반응 크라프트 리그닌 및 고형 불순물은 Steam을 생성하기 위한 연료로 사용된다. 필터를 통해 불순물을 제거한 용액에서 바닐린을 분리하기 위해 Fig. 1(b)와 같은 이온 교환 크로마토그래피를 수행한다. 이온 교환 크로마토그래피에서는 다량의 물과 완충용액으로 pH를 유지해 가며 주로 바닐린산과 바닐린을 분리하는 목적으로 사용된다. 결정화 공정에서는 건조 및 냉각을 통해 액상의 바닐린을 결정화하며 바닐린산이 남아있을 경우 바닐린의 결정화를 방

해함으로 반드시 사전에 제거해야 한다.

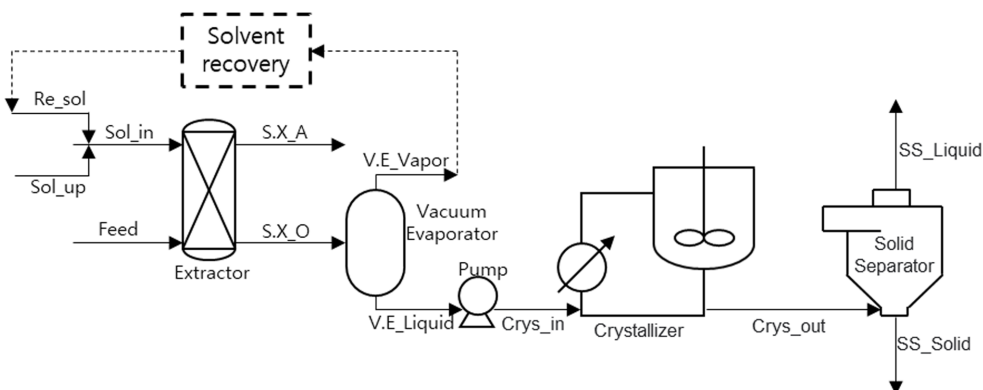
기존에 제안된 바닐린산 생산 공정은 이온 교환 크로마토그래피로 재활용이 불가능한 다량의 물과 완충용액을 사용함으로 공정 비용이 비싼 단점이 있다. 이 단점을 보완하기 위해 Fig. 2(a) 과같이 용매 추출로 바닐린과 바닐린산을 분리하는 공정을 제안한다. Fig. 1(b) 공정을 Fig. 2(b)와 같은 공정으로 대체한다. 에틸아세테이트를 용매로 사용하는 이 공정은 크로마토그래피가 보이는 분리비와 비슷한 수준을 유지하며 진공 증발기를 통해 용매를 재사용함으로 공정 비용을 낮춘다는 차별점을 가진다.

### 2-1. 용매 추출

바닐린 및 그 유도체 물질은 톨루엔(Toluene), 헥산(Hexane), 다이에틸에테르(Diethyl ether), 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 같은 극성 및 비극성 유기 용매를 사용



(a) Overview of the proposal process



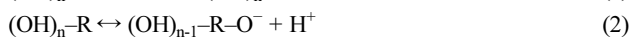
(b) The proposal process for the solvent extraction process

Fig. 2. Scheme of the proposal process.

Table 1.  $pK_a$  value of the main components [19,24]

Components	$pK_a$
VANILLIN	7.4
VANILLIC-ACID	4.5
ACETOVANILLONE	8.27
ACETIC-ACID	4.21
FORMIC-ACID	3.75

한 추출에 관해 연구되어 왔다[1,18]. 다양한 추출제 중에서 에틸아세테이트는 리그닌 산화 생성물 추출의 가장 좋은 추출제이다[7,19]. 에틸아세테이트는 다른 추출제에 비해 높은 용해도를 보이며, 바닐린의 에틸아세테이트 용해도는 물의 용해도보다 100배 높다[20-23]. 바닐린과 같은 페놀 화합물과 에틸아세테이트가 접촉하면 물과 섞이지 않는 2개의 상으로 분리되며 용해도 차이가 클수록 추출 효율이 높아진다. 바닐린 및 유도체 물질의 용해도는 용액의 pH와  $pK_a$  값이 중요한 변수로 작용한다. 해당 공정의 주요 물질들은 식 (1), 식 (2)와 같은 반응을 통해 수상에 용해되며, 각 성분별  $pK_a$  값은 Table 1에서 확인할 수 있다[22].



$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[V^{-1}]}{[V]}\right) \quad (3)$$

pH와  $pK_a$ 의 관계는 식 (3)과 같이 Henderson-Hasselbalch 방정식에 의해 계산된다. V는 용액 내의 중성 분자 농도를 의미하며  $V^{-1}$ 는 이온화된 상태의 분자 농도를 나타낸다. 페놀 화합물은 부분적으로만 해리된다[21]. 용액 내의 pH가  $pK_a$ 보다 높으면 페놀 화합물의 용해도가 증가한다. pH 6의 조건에서는 바닐린산(Vanillic acid)과 같은 주요 불순물은  $pK_a$ 가 pH보다 낮아 수상의 용해도가 크지만, 바닐린은  $pK_a$ 가 pH보다 높아 수상에 용해되지 않고 대부분 유기상에 용해되어 원하는 물질만 분리할 수 있다.

용매 추출은 유기상과 수상의 용해도 차이를 이용해 특정의 물질만 고순도로 분리하는 방법으로 사용된다. 용매 추출에는 pH, O/A 비, 온도, Settling time 등이 중요한 변수로 작용한다. 유기상으로 목적 물질을 분리하는 경우 pH가 낮을 경우 추출되지 않고 수상에 잔류하게 되며 pH가 높을 경우 불순물이 다량 포함되어 원하는 순도를 얻지 못한다. O/A 비 및 단수는 클수록 목적 물질의 추출량이 올라가지만, 공정 비용이 증가해 적절한 조건을 찾아야 한다.

이번 공정에서는 pH 6, O/A 비 1, 온도 30 °C의 공정 조건을 유지한다. 에틸아세테이트를 사용하는 용매 추출에서 pH 4를 유지할 경우 바닐린 생산량이 3% 상승하지만, 바닐린 결정 생성을 저해하는 바닐린산과 기타 불순물을 분리하지 못한다[25]. pH를 낮추기 위해 황산을 사용하며, O/A 비를 유지하기 위해 수상의 유입량만큼 Recycle 된 유기상을 고려해 Make-Up 유기상을 조절한다. 용매 추출에서 사용되는 물질 및 분리비는 Table 2에서 확인할 수 있다. 분리비는 위 공정 조건을 유지하며 1단 추출했을 경우 수상으로의 분리비이다.

바닐린, 바닐린산, 아세토바닐론(Acetovanillone)은 실험자료를 통해 분리비를 결정했다. 실험자료를 찾지 못한 물질은 3성분계 상평형도를 통해 분리비를 결정했다. Feed에서 들어오는 바닐린 571 kg/h 기준으로 생각하면, 용매(148 t/h)와 물(165 t/h)의 양과 비

Table 2. Solvent extraction process separation ratio

Components	Separation ratio
VANILLIN	0.07 [25]
VANILLIC-ACID	0.87 [25]
ACETOVANILLONE	0.14 [25]
SYRINGALDEHYDE	0.017 [26]
FORMIC-ACID	0.55 [27]
LACTIC-ACID	0.78 [28]
WATER	0.97 [29]
ACETIC-ACID	0.91 [30]
ETHYL-ACETATE	0.081 [29]

교해 용질(0.01~0.7 t/h)의 양은 매우 작기 때문에 용질의 조성을 0으로 가정했다. 1단 추출로 회수하고자 하는 물질인 바닐린은 93%를 회수하며, 분리하고자 하는 물질인 바닐린산은 용매 추출로 87%를 분리했다.

## 2-2. 진공 증발기

해당 공정에서는 에틸아세테이트와 물을 분리하기 위해 진공 증발기가 사용된다. 최종적으로 얻는 바닐린 결정에 에틸아세테이트는 불순물로 작용하기 때문에 사전에 유기성분을 제거할 필요가 있다. 용매 추출에 사용하는 진공 증발의 경우 0.1 bar, 40 °C의 조건에서 에틸아세테이트의 99.8%를 기상으로 분리한다. 기상으로 얻은 에틸아세테이트는 액화를 통해 다시 용매 추출 단계로 들어간다. 용매 추출 단계의 O/A 비를 유지하기 위해 물과 에틸아세테이트가 Make-Up 되는 흐름이 있다. 액상 흐름은 제거한 에틸아세테이트를 대신해 용매를 물로 변경하고 결정화 공정으로 간다.

## 3. 연구결과

### 3-1. 진공 증발기의 온도 및 압력 변화에 따른 바닐린 생산량 변화

상용 공정 모사기 Aspen Plus V11을 사용해 진공 증발기의 온도 및 압력 변화에 따른 고체 바닐린 결정 생산량 변화를 연구하였다. Fig. 3은 온도를 40으로 고정하고 압력을 0.01 bar에서 0.5 bar까지 변경한 경우의 바닐린 생산량 변화를 확인했다. Fig. 3에서 보이듯이 0.24 bar 이상에서 바닐린 생산량이 급감하기 시작하며 0.24 bar 이하에서는 거의 변하지 않음을 확인했다. Fig. 4는 압력을 0.1로 고정하고 온도를 28 °C~100 °C로 변경한 경우의 바닐린 생산량 변화를

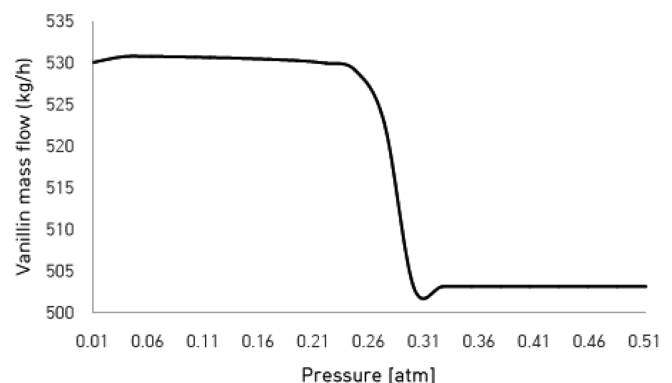


Fig. 3. Changes in vanillin production at 40 °C with pressure change.

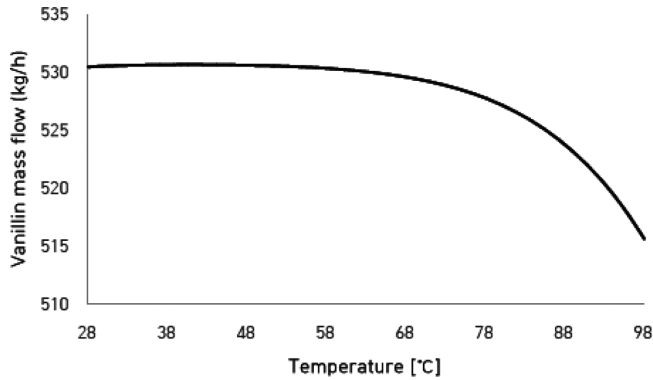


Fig. 4. Changes in vanillin production at 0.1 bar with temperature change.

확인했다. 온도가 100 °C까지 올라가는 경우의 바닐린 생산량은 515.7 kg/h이며, 70 °C 이하에서 바닐린 생산량은 530 kg/h로 거의 변하지 않았다.

### 3-2. 기존 및 새로운 시스템의 비교

두 시스템을 비교하기 위한 각 Stream 정보를 Table 3와 Table 4에서 확인이 가능하다. 기존 크로마토그래피 공정에서 결정화기로 넘어가는 바닐린의 양은 529.2 kg/h, 회수율은 90.8%, 순도는 99.5%이다. 새롭게 제안하는 용매 추출 공정에서 결정화기로 넘어가는 바닐린의 양은 531.1kg/h, 회수율은 92.9%, 순도는 99.5%이다. 크로마토그래피 공정과 용매 추출 공정은 바닐린 생산 측면에서 비슷한 결과를 보였다. 다만, 크로마토그래피는 산업현장에서 주로 사용하지 않는 만큼 초기 운전에 필요한 기술과 공정 조건을 적립할 필요가 있지만 용매 추출 공정은 이미 다양한 산업현장에서 사용하는 만큼 조작 난이도가 쉽다는 장점이 있다.

추가적으로 경제성 측면에서는 크로마토그래피의 높은 초기투자비, 지속적인 완충용액, 에탄올, 물 사용과 용매 추출 공정의 낮은 초기투자비, Make-Up 되는 용매를 고려한 경제성 분석이 필요하다. 아래 Table 5와 같이 해당 두 공정의 투자 비용 및 운전 비용을 분석했다. 크로마토그래피 공정의 경우 다량의 에탄올을 사용해 운전 비용이 크게 발생하며, 투자비도 크게 발생함을 확인했다[19,31,32].

Table 3. Stream information on the chromatographic process [16]

	Units	Feed	Ethanol	Water	Waste	Vanillin	Vapor	liquid	Crys_out	SS_Solid	SS_Liquid
Mass Flows	kg/hr	177072	72595	158650	174875	160797	158305	2492	2492	521	1971
Mass Fractions											
Vanillin		0.003	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.212	0.212	0.995	0.005
Vanillin acid		0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.007	0.007	0.000	0.008
Acetovanillone		0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.016	0.000	0.021
Syringaldehyde		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.018	0.000	0.023
p-Hydroxybenzaldehyde		0.009	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Formic acid		0.005	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001
Lactic acid		0.005	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.016	0.016	0.000	0.021
Sodium hydroxide		0.068	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Water		0.896	0.200	0.979	0.806	0.995	0.999	0.727	0.727	0.004	0.918
Acetic acid		0.011	0.000	0.000	0.005	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.003
Buffer solution		0.000	0.000	0.021	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ethanol		0.000	0.800	0.000	0.141	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pressure	atm	1.000	0.987	0.987	0.987	0.987	0.95	0.95	0.987	0.987	0.987
Temperature	°C	25.0	20.0	39.0	32.0	32.0	99.5	99.5	5.0	5.0	5.0

Table 4. Stream information on the solvent extraction process

	Units	Re_sol	Sol_up	Sol_in	Feed	S.X_A	S.X_O	V.E Vapor	V.E Liquid	Crys_in	Crys_out	SS_Solid	SS_Liquid
Mass Flows	kg/hr	139577	12699	152276	177072	186392	142957	139577	3380	3380	3380	533	2846
Mass Fractions													
Vanillin		0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.004	0.000	0.157	0.157	0.157	0.995	0.000
Vanillin acid		0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.011	0.011	0.011	0.000	0.013
Acetovanillone		0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.024	0.024	0.024	0.000	0.029
Syringaldehyde		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.014	0.014	0.000	0.016
p-Hydroxybenzaldehyde		0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.011	0.000	0.456	0.456	0.456	0.003	0.541
Formic acid		0.005	0.000	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.000	0.005
Lactic acid		0.000	0.000	0.000	0.005	0.004	0.001	0.000	0.060	0.060	0.060	0.000	0.071
Sodium hydroxide		0.000	0.000	0.000	0.068	0.065	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Water		0.034	0.000	0.031	0.896	0.851	0.034	0.034	0.019	0.019	0.019	0.000	0.022
Acetic acid		0.001	0.000	0.001	0.011	0.010	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000	0.003
Ethyl acetate		0.959	1.000	0.963	0.000	0.064	0.943	0.959	0.253	0.253	0.253	0.001	0.300
Pressure	atm	1.086	1.184	1.086	1.086	0.987	0.987	0.099	0.099	1.135	1.086	0.987	0.987
Temperature	°C	30.0	30.0	29.9	32.0	32.7	32.7	40.0	40.0	40.1	5.0	5.0	5.0

Table 5. Comparison of investment and operating costs of the two processes

	Units	Chromatography process	Solvent extraction process
Investment cost	\$	5,819,107	4,097,667
Operation cost	\$/h	58,069	15,239

#### 4. 결론 및 고찰

이번 연구에서는 크라프트 리그닌으로 바닐린을 생산하는 공정의 일부인 크로마토그래피 공정을 용매 추출 공정으로 개선하는 개념 설계를 진행했다. 진공 증발기의 온도와 압력이 바닐린 생산량에 미치는 영향을 분석하고, 용매추출 공정이 크로마토그래피를 대체할 기술로 적합한지 분석했다. 진공 증발기에서 압력이 증가함에 따라 급격하게 바닐린 생산량이 줄어드는 구간이 존재하며 온도가 증가함에 따라 점진적으로 바닐린 생산량이 감소함을 확인했다. 이를 바탕으로 볼 때 진공 증발기의 온도와 압력은 낮게 유지하는 것이 바닐린 생산량 측면에서 유리하지만, 일정 조건 이하에서 바닐린 생산량이 거의 변하지 않아 경제성까지 같이 고려한다면 바닐린 생산량이 급감하는 지점 전에서 운전하는 것이 바람직하다. 용매 추출 공정에서는 pH 6 조건에서의 용매 추출 공정으로 불순물을 제거하는 공정은 바닐린 생산 공정에 부족함이 없었다. 두 시스템은 바닐린 회수율, 바닐린 결정 순도 측면에서 비슷한 결과를 보였으며, 투자비, 운전비, 바닐린 생산량과 산업에 친숙하지 않은 크로마토그래피의 산업 친화적인 측면을 같이 고려하면 에틸아세테이트 용매 추출 공정이 기존 크로마토그래피를 대체하기에 적합한 기술로 보인다.

이러한 결과를 바탕으로 후두 두 시스템의 경제성 분석이 필요하다. 크로마토그래피는 초기 투자 비용이 많이 들며 회수가 어려운 완충용액을 사용해 운전 비용이 크게 발생한다. 용매 추출 공정의 경우는 초기 투자 비용이 저렴하지만 비싼 용매를 사용한다. 따라서, 추가적인 용매 추출 공정과 크로마토그래피에서 사용하는 운전 비용 및 투자 비용을 비교하는 경제성 연구가 필요하다.

#### 감 사

이 논문은 전남대학교 학술연구비(과제번호: 2021-2473) 지원에 의하여 연구되었음.

#### References

1. Wongtanyawat, N., Lusanandana, P., Khwanjaisakun, N., Kongpanna, P., Phromprasit, J., Simasatitkul, L., Amornraksa, S. and Assabumrungrat, S., "Comparison of Different Kraft Lignin-based Vanillin Production Processes," *Comp. & Chem. Eng.*, **117**, 159(2018).
2. Mota, M. I. F., Rodrigues Pinto, P. C., Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E., "Recovery of Vanillin and Syringaldehyde From Lignin Oxidation: A Review of Separation and Purification Processes," *Sep. Purif. Rev.*, **45**, 227(2016).
3. Bomgardner, M. M., "The Problem with Vanilla," *Chem. Eng. News*, **94**, 38(2016).
4. Chattopadhyay, P., Banerjee, G. and Sen, S. K., "Cleaner Production of Vanillin Through Biotransformation of Ferulic Acid Esters from Agroresidue by *Streptomyces Sannanensis*," *J. Clean. Prod.*, **182**, 272(2018).
5. Bomgardner, M., "Following Many Routes to Naturally Derived Vanillin," *Chem. Eng. News*, **92**, 14(2014).
6. Qu, C., Kaneko, M., Kashimura, K., Tanaka, K., Ozawa, S. and Watanabe, T., "Direct Production of Vanillin from Wood Particles by Copper Oxide-peroxide Reaction Promoted by Electric and Magnetic Fields of Microwaves," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 11551(2017).
7. Khwanjaisakun, N., Amornraksa, S., Simasatitkul, L., Charoen-suppanimit, P. and Assabumrungrat, S., "Techno-economic Analysis of Vanillin Production from Kraft Lignin: Feasibility Study of Lignin Valorization," *Bioresour. Technol.*, **299**, 122559(2020).
8. Sung Phil Mun, Utilization of Lignin : Past, Present, Future, 34 (2013).
9. Laurichesse, S. and Avérous, L., "Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266 (2014).
10. Maeda, M., Hosoya, T., Yoshioka, K., Miyafuji, H., Ohno, H. and Yamada, T., "Vanillin Production from Native Softwood Lignin in the Presence of Tetrabutylammonium Ion," *J. Wood Sci.*, **64**, 810(2018).
11. Gomes, E. and Rodrigues, A., "Recovery of Vanillin from Kraft Lignin Depolymerization with Water as Desorption Eluent," *Sep. Purif. Technol.*, **239**, 116551(2020).
12. Wang, Y., Sun, S., Li, F., Cao, X. and Sun, R., "Production of Vanillin from Lignin: The Relationship Between  $\beta$ -o-4 Linkages and Vanillin Yield," *Ind Crops Prod.*, **116**, 116(2018).
13. Fache, M., Boutevin, B. and Caillol, S., "Epoxy Thermosets from Model Mixtures of the Lignin-to-vanillin Process," *Green Chem.*, **18**, 712(2016).
14. Luziatelli, F., Brunetti, L., Ficca, A. G. and Ruzzi, M., "Maximizing the Efficiency of Vanillin Production by Biocatalyst Enhancement and Process Optimization," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **7**, 279 (2019).
15. McCallum, C. S., Wang, W., Doran, W. J., Forsythe, W. G., Garrett, M. D., Hardacre, C., Leahy, J. J., Morgan, K., Shin, D.-S. and Sheldrake, G. N., "Life Cycle Thinking Case Study for Catalytic Wet Air Oxidation of Lignin in Bamboo Biomass for Vanillin Production," *Green Chem.*, **23**, 1847(2021).
16. Márquez-Medina, M. D., Rodríguez-Padrón, D., Balu, A. M., Romero, A. A., Muñoz-Batista, M. J. and Luque, R., "Mechanochemically Synthesized Supported Magnetic Fe-nanoparticles as Catalysts for Efficient Vanillin Production," *Catalysts*, **9**, 290 (2019).
17. Vu, T. T., Lim, Y.-I., Song, D., Hwang, K.-R. and Kim, D.-K., "Economic Analysis of Vanillin Production from Kraft Lignin Using Alkaline Oxidation and Regeneration," *Biomass Convers. Biorefinery*, 1(2021).
18. Werhan, H., "A Process for the Complete Valorization of Lignin Into Aromatic Chemicals Based on Acidic Oxidation," (2013).
19. Gomes, E. D. and Rodrigues, A. E., "Lignin Biorefinery: Separation of Vanillin, Vanillic Acid and Acetovanillone by Adsorption," *Sep. Purif. Technol.*, **216**, 92(2019).

20. Alexandre Vigneault, D. K. J., Esteban Chornet, "Base-catalyzed Depolymerization of Lignin Separation of Monomers," *Can. J. Chem. Eng.*, (2008).
21. Bradley, J.-C., Friesen, B., Mancinelli, J., Bohinski, T., Mirza, K., Bulger, D., Moritz, M., Federici, M., Rein, D., Tchakounte, C., Bradley, J.-C., Truong, H., Neylon, C., Guha, R., Williams, A., Hooker, B., Hale, J. and Lang, A., "Open Notebook Science Challenge: Solubilities of Organic Compounds in Organic Solvents," *Nat. Preced.* (2010).
22. Noubigh, A., Mgaidi, A., Abderrabba, M., Provost, E. and Fürst, W., "Effect of Salts on the Solubility of Phenolic Compounds: Experimental Measurements and Modelling" *J. Sci. Food Agric.*, **87**, 783(2007).
23. Shakeel, F., Haq, N. and Siddiqui, N. A., "Solubility and Thermodynamic Function of Vanillin in Ten Different Environmentally Benign Solvents," *Food Chem.*, **180**, 244(2015).
24. Ragnar, M., Lindgren, C. T. and Nilvebrant, N.-O., "Pka-values of Guaiacyl and Syringyl Phenols Related to Lignin," *J. Wood Chem. Technol.*, **20**, 277(2000).
25. Gomes, E. and Rodrigues, A., "Crystallization of Vanillin from Kraft Lignin Oxidation," *Sep. Purif. Technol.*, **247**, 116977(2020).
26. Mota, M. I., "Fractionation and Purification of Syringaldehyde and Vanillin from Oxidation of Lignin," (2017).
27. Timedjeghdine, M., Hasseine, A., Binous, H., Bacha, O. and Attarakih, M., "Liquid-liquid Equilibrium Data for Water + Formic Acid + Solvent (butyl acetate, ethyl acetate, and isoamyl alcohol) at  $t=291.15$  K," *Fluid Ph. Equilibria* **415**, 51(2016).
28. Weiser, R. B. and Geankoplis, C. J., "Lactic Acid Purification by Extraction," *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 858(1955).
29. Rydberg, J., *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*, CRC press (2004).
30. Toikka, M., Samarov, A., Trofimova, M., Golikova, A., Tsvetov, N. and Toikka, A., "Solubility, Liquid-liquid Equilibrium and Critical States for the Quaternary System Acetic Acid-ethanol-ethyl Acetate-water at 303.15 K and 313.15 K," *Fluid Ph. Equilibria* **373**, 72(2014).
31. Rydberg, J., *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*, CRC press(2004).
32. Toikka, M., Samarov, A., Trofimova, M., Golikova, A., Tsvetov, N. and Toikka, A., "Solubility, Liquid-liquid Equilibrium and Critical States for the Quaternary System Acetic Acid-ethanol-ethyl Acetate-water at 303.15 K and 313.15 K," *Fluid Ph. Equilibria* **373**, 72(2014).
33. Ryan Davis, N. G., Ling Tao, Mary J. Bidy, Eric C. D. Tan, Gregg T. Beckham, David Humbird, David N. Thompson, and Mohammad S. Roni, "Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels and Coproducts 2018 Biochemical Design Case Update," p. 147 (2018).
34. Jiang, X., Abbati de Assis, C., Kollman, M., Sun, R., Jameel, H., Chang, H.-M. and Gonzalez, R., "Lignin Fractionation from Laboratory to Commercialization: Chemistry, Scalability and Techno-economic Analysis," *Green Chem.*, **22**, 7448(2020).

#### Authors

**Eunkyu Kim:** Master's course, Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; kanrr4662@naver.com

**Thang Toan Vu:** Doctor's course, Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; 208642@jnu.ac.kr

**Daesung Song:** Professor, Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; dssong@chonnam.ac.kr