

# 소나무 수피의 액화 (제1보)

## - 다양한 액화조건의 적용에 따른 액화 특성 -

문 성 필<sup>1)</sup> · 로 경 란<sup>2)</sup> · 이 중 문<sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup>전북대 임산공학과 · <sup>2)</sup>전북대 고분자 공학과

### 1. 서 론

일반적으로 목재의 9~15%를 차지하는 수피는 목부에 비하여 셀룰로오스 함량이 적고 리그닌, 추출성분 및 회분이 많다<sup>1)</sup>. 이러한 특징에 의하여 수피의 이용은 극히 제한되어 있으며, 대부분은 태워지거나 폐기되고있는 실정이다. 한편, 국내 산림의 45~46%, 또한 침엽수림의 90%이상을 차지하는 소나무<sup>2)</sup>는 신문용지를 생산하기 위한 기계펄프 공장이나 중밀도섬유판 공장에서 많이 사용되고 있다. 그러나 소나무 수피는 상술한 단점 때문에 공정에 도입되기 전에 박피되고 제거된다. 박피된 수피는 일부 퇴비용으로 사용되기도 하지만, 대부분 보조연료로서 소각된다. 따라서 이러한 수피를 보조연료보다 부가가치를 높일 수 있는 처리방법이 개발된다면, 폐자원의 효율적인 이용면에서 새로운 장을 열 수 있을 것이다.

한편, 목재 액화방법은 목재이용 분야에 있어서 중대한 관심사의 하나이다. 즉, 목재를 액화시킴에 의하여 액체연료는 물론 생물학적 분해가 가능한 화학제품의 원료를 생산할 수 있으므로 근래 목재 액화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 목재 플라스틱, 목재 폴리우레탄 발포체 및 접착제 등의 제조에 관련된 연구들이 보고되고 있다<sup>3~5)</sup>. 그러나 수피의 액화에 대한 보고<sup>6~8)</sup>는 극히 제한적이며, 따라서 수피의 유효이용을 위해서 수피액화에 대한 많은 연구가 필요할 것으로 생각되었다. 본 연구는 대량으로 폐기되거나 소각되는 소나무재 수피의 유효이용을 위한 연구의 일환으로, 다양한 용매와 촉매를 도입하여 액화에 대한 적정 조건을 검토하고자 하였다.

### 2. 재료 및 방법

#### 2.1 공시재료

한솔제지(주) 전주공장(현 PAPCO)의 습식드럼 박피기에서 배출된 소나무 수피를 실온에서 풍건하고, 이들을 체(1×1 cm)로 쳐서 모래 등의 불순물을 제거하였다. 이후 수피 부분만을 Wiley mill로 분쇄하였으며, 80 mesh 통과분을 액화실험에 도입하였다.

#### 2.2 액화

수피 분말 3 g (o.d)을 38 ml 용량의 스테인레스 스틸제 볼베에 넣고, 다양한 약품과 촉매 조건에서 액화를 실시하였다(상세한 조건은 결과 및 고찰 부분의 Fig. 및 Table참조). 액

화는 oil bath(PEG#400)에서 실시하였으며, 기본 조건으로는 180°C, 2시간을 설정하였다. 액화 후 뭉베는 급속하게 냉각시키고 개봉하여 액화물을 글라스필터(1G3 or 2G3)로 여과하였다. 잔사는 90% dioxane으로 충분히 세정후, 아세톤으로 세정하였다. 잔사는 105±1°C 송풍건조기에서 하룻밤 건조 후, 액화율을 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 다양한 조건에서의 수피 액화

최근 문 등은 소나무 수피의 유효이용을 위하여 이들 수피에 대한 다양한 증해 조건을 검토하였다<sup>9-11)</sup>. 이들 보고에서 소나무 수피는 리그닌 및 그 관련 물질이 약 50%를 차지하고 있어, 일반적인 산성, 중성 및 알칼리성 아황산염 증해 조건에서 충분한 탈리그닌이 어렵다는 것을 나타내었다. 그러나 이러한 수피는 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(AS-AQ)증해에 의하여 리그닌 및 그 관련 물질이 90%이상을 용출시킬 수 있으며, 약 80%의 수피 성분이 액화된다는 것을 나타내었다. 또한 이들 증해후의 폐액은 양호한 분산능을 가지고 있어 콘크리트 혼화제 및 사료용 바인더로서 뛰어난 특성을 나타낸다고 보고하였다<sup>12,13)</sup>. 따라서 수피를 강화된 AS-AQ 증해 조건으로 처리할 경우, 수피 성분의 대부분이 액화 가능할 것으로 생각되었다. 또한, 이들 조건에 대하여 용매 효과를 검토하기 위하여 PEG, 에탄올, 페놀류 등을 사용하였다.

Table 1에서 나타낸 것처럼 알칼리성 AS-AQ처리에 의한 수피 액화율은 용매(PEG, 에탄올)가 다름에도 불구하고 약 73%로 큰 차이가 없었으며, NaOH가 존재하지 않은 조건에서도 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 AS-AQ처리로는 수피성분의 대부분을 액화시키는 어렵다고 생각되었다. 한편, 유기용매에 의한 방법은 목재성분의 분리에 유용하다. 따라서 용매로서 페놀과 초산을 수피에 적용하여 그 특성을 검토하였다. Table 1에 나타낸 것처럼 초산을 용매로 한 경우 목재의 초산 펄프화보다 불량한 결과를 초래하여 액화율은 21%에 불과하였다. 이러한 결과는 아마 수피중에 존재하는 폴리페놀류가 이러한 산성 조건하에서 많은 축합이 일어났기 때문으로 생각되었다. 페놀을 용매로하여 촉매로서 염산을 사용한 경우 81%의 액화율을 나타내었다. 산성조건임에도 불구하고 높은 액화율을 나타낸 것은 페놀이 수피 페놀의 축합을 억제하였기 때문으로 생각되었다. 따라서 이하 산성 촉매 존재하에서 페놀 및 알코올류를 용매로하여 액화를 검토하였다.

**Table 1. Results of bark liquefaction at AS-AQ and organosolv pulping conditions**

Solvent	ml		Liquefaction yield(%)
PEG	15	NaOH+Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +AQ+H <sub>2</sub> O	0.29g+1.83g+6.0mg+15ml
EtOH	15		
EtOH	15	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +AQ+H <sub>2</sub> O	1.83g+6.0mg+15ml
AcOH	28.5	HCl	1.5ml
PhOH	12	AcOH+HCl	1ml+0.5ml

Temperature: 180°C, reaction time: 2 hrs.

**Table 2. Results of bark liquefaction for various solvents and catalysts**

Solvent	ml	Water (ml)	AlCl <sub>3</sub> (mg)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	HCl (ml)	Liquefaction yield(%)
PEG	29.6	-	339	-	-	19.6
	12.0	-	-	-	1.0	63.7
	9.0	-	-	-	1.0	40.9
EtOH	9.0	17.6	30	-	-	25.4
	9.0	3.0	8.8	8.8	-	29.1
PhOH	12.0	-	-	-	1.0	91.9

Liquefaction conditions are the same as in Table 1.

**Table 3. Results of bark liquefaction for various phenols**

Solvent	mmol	Liquefaction yield(%)
Phenol		93.0
<i>o</i> -Cresol	72.5      Water 5.5ml + HCl 1.0ml + AlCl <sub>3</sub> 130mg	91.3
<i>m</i> -Cresol		93.0
<i>p</i> -Cresol		82.6

Liquefaction conditions are the same as in Table 1.

Table 2에 나타난 것처럼 PEG나 에탄올을 용매로한 경우, 산을 사용해도 수피를 고도로 액화시키기 어려운 것으로 생각되었다. 그러나 페놀을 용매로 사용한 경우 상술한 바와 같이 높은 액화율을 나타내었다. 따라서 수피의 액화에는 페놀이 적합하며, 또한 산촉매가 유리할 것으로 생각되었다. 따라서 다음에는 페놀류에 대한 검토를 행하였다.

Table 3에 각 페놀류에 따른 액화율을 나타내었다. 동일 몰농도에서 페놀과 *m*-cresol이 93%의 높은 액화율을 나타내었다. 따라서 경제적인 면을 고려하여 이하 페놀을 용매로하여 수피의 액화조건을 검토하고자 하였다.

## 3.2 페놀 액화시 산 촉매 효과

### 3.2.1 무기산류

전술한 것처럼 수피는 페놀-염산계에서 가장 양호한 액화율을 나타내었다. 즉, 수피 액화에 대하여 페놀이 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 촉매의 역할도 크다고 생각되었다. Table 4에 나타난 것처럼, 수피의 페놀 액화시 산을 사용하지 않으면, 액화율이 단지 26.9%로 매우 낮았다. 이하 수피의 페놀 액화시 무기산에 의한 효과를 검토하였다. Table 4에 용매 및 촉매의 양을 달리하여 무기산 촉매의 종류에 따른 효과를 나타내었다. 동일 촉매량에서 염산이 수피의 액화에 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 황산은 일반 목재의 액화에 있어서 양호한 촉매<sup>5)</sup>로 알려져 있으나, 일정량 이상 사용하면, 액화율이 도리어 낮아졌다. 즉, 황산 촉매의 경우, 액화시 수피 리그닌 또는 폴리페놀류의 축합을 조장하는 것으로 생각되었다.

### 3.2.2 유기산류

무기산 촉매가 수피의 페놀 액화시 양호한 액화 특성을 나타내었지만, 부식성이나, 회수 이용 등의 측면에서 어려운 점이 많을 것으로 생각되어 유기산 촉매에 대한 검토를 행하였다.

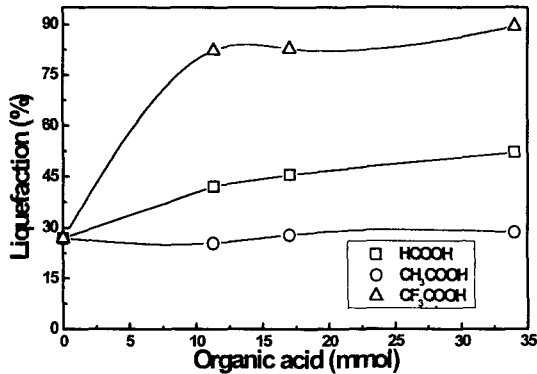


Fig. 1. Effect of organic acid during pine bark liquefaction. Liquor ratio 3, reaction time 2 hrs, reaction temp. 180 °C, phenol 9ml, bark 3 g(o.d).

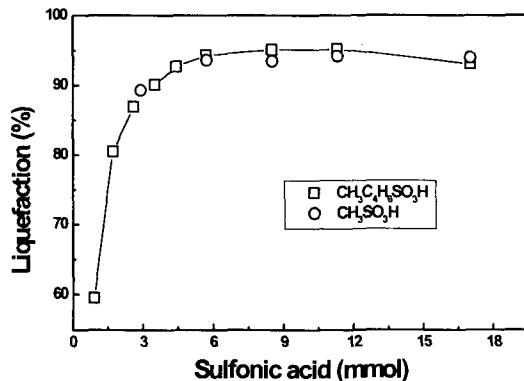


Fig. 2. Effect of sulfonic acid during pine bark liquefaction. Liquor ratio 3, reaction time 2 hrs, reaction temp. 180 °C, phenol 9ml.

Fig. 1에 나타낸 것처럼 수피의 페놀 액화시 초산은 액화에 거의 영향을 미치지 못하였다. 초산보다 산성도가 높은 개미산의 경우, 액화율이 첨가량의 증가에 따라 증가하였지만, 50%이상의 액화는 어려웠다. 상술한 무기산과 같은 강산성의 삼불화초산의 경우, 10 mmol 까지 급격한 액화율 증가가 관찰되어 약 80%의 액화가 가능하였다. 그러나 그 이상의 첨가에서도 액화율은 증가하지 않았다. 이러한 이유는 산성도의 증가에 따른 가수분해 반응의 촉진으로 생각되었지만, 수소이온 농도가 증가함에도 불구하고 더 이상 액화가 진행되지 않는 것에 대해서는 앞으로 더 검토가 필요할 것으로 생각되었다.

Table 4. Effect of inorganic acids on pine bark liquefaction with phenol

Phenol (ml)	Catalyst (mmol)	Liquefaction yield (%)
12.0		5.7 81.9
	HCl	8.5 84.9
		11.3 91.9
		17.0 90.3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.8 52.3	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 11.3 89.3	
9.0	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2.8 38.4	11.3 71.4
		0 26.9
	HCl	5.7 85.2
		8.5 86.4
11.3 91.5		
17.0 92.0		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.3 83.2	
	17.0 81.7	
	34.0 69.2	

Liquefaction conditions are the same as in Table 1.

### 3.2.3 유기 설펜산류

이상의 결과로부터 수피의 페놀 액화시 산의 종류와 산성도는 액화에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 따라서 유기 강산의 일종인 메탄설펜산(MS)과 톨루엔설펜산(TS)을 촉매로하여 그 효과를 검토하였다. 이들 유기설펜산은 Fig. 2에 나타낸 것처럼 단지 3 mmol의 첨가에서 약 90%의 액화율을 나타내어 상술한 무기산 및 유기산류보다 매우 낮은 농도에서 뛰어난 액화율을 나타내었다. 이후 약 6 mmol의 첨가에서 거의 평형상태를 유지하여 수피의 페놀 액화시 이들 유기 설펜산류는 뛰어난 촉매로 생각되었다. 이러한 효과는 앞으로 계속 검토해야겠지만, 이들 설펜산류가 액화시 반응에 개입하여 촉합을 억제하기 때문으로 생각되었다. 이후 상세한 검토는 다음에 보고하고자 한다.

## 4. 결 론

소나무 수피를 다양한 조건하에서 액화하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. AS-AQ처리조건, PEG 및 에탄올을 용매로하는 액화조건은 소나무 수피 분말의 액화시 효과적이지 못하였다.
2. 소나무 수피의 액화시 가장 효과적인 용매는 페놀류였으며, 그 중에서 페놀이 가장 뛰어났다.
3. 페놀 액화시 무기산 촉매로는 염산이 가장 양호하였으며, 유기산 촉매로는 삼불화 초산이었다. 그러나 삼불화 초산은 첨가량을 늘려도 80%이상의 액화는 어려웠다.
4. 수피 페놀 액화시 유기 설펜산은 염산보다 적은 투입량으로 90%이상의 액화율을 나타내어 매우 효과적인 촉매로 판명되었다.

## 참 고 문 헌

- 1) 中野準三, リグニンの化學, ユニ出版, p. 430(1987).
- 2) 황병호외 14인 공저, 목질바이오매스, 선진문화사, p. 19~20(1998).
- 3) Shiraihi, N., Mokuzai Gakkishi, 32(10), 755(1986).
- 4) 白石信夫, 汁本直彦, 接着劑の製造法, 日本特許公報, 昭60-206883.
- 5) 도금현, 공영토, 목재공학, 23(2), 19(1995).
- 6) Sudo, K., Mokuzai Gakkishi, 28(4), 244(1982).
- 7) Sudo, K., Mokuzai Gakkishi, 32(2), 140(1986).
- 8) Nakashima, Y. J.-J. Ge and K. Sakai, Mokuzai Gakkishi, 42(11), 1105(1996).
- 9) 문성필, 김재필, 목재공학, 22(1), 28(1994).
- 10) Mun, S.-P., S.-C. Park and J.-P. Kim, 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry(June 9-12, Montreal, Canada), 74-1~5(1994).
- 11) 문성필, 박성천, 목재공학, 27(2), 46(1999).
- 12) 文星筆, 朴聖天, 第48回 日本木材學會大會 發表 要旨集, p.517(1998).
- 13) 柳景善, 文星筆, 第48回 日本木材學會大會 發表 要旨集, p.518(1998).