

소나무수피의 액화 (제2보)

- 유기설폰산 촉매의 효과 및 액화물의 특성 -

문 성 필¹⁾ · 로 경 관²⁾ · 이 중 문²⁾

¹⁾전북대 임산공학과 · ²⁾전북대 고분자 공학과

1. 서 론

전보¹⁾에서 문 등은 기계펄프 또는 MDF공장에서 배출되는 소나무 수피를 다양한 조건에서 액화하여, 폐놀의 가장 양호한 액화 용매이며, 유기 설폰산류가 뛰어난 촉매인 것을 밝혔다. 유기 설폰산중 toluenesulfonic acid (톨루엔설폰산; TS)은 에스테르화시 유기산 촉매로 사용될 뿐 만 아니라 이미 목재의 액화시 뛰어난 촉매로 잘 알려져 있다²⁾. 본 연구에서는 이러한 TS외에 분자량이 작고 또한 강산성을 나타내는 methanesulfonic acid (메탄설폰산; MS)을 도입하여 TS와 비교 검토하고, 최적 액화조건을 도출하고자 하였다. 또한 최적조건에서 얻어진 액화물에 대하여 다양한 기기분석을 실시하여 그 특성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 액화

전보와 동일하게 80 mesh 통과 소나무 수피를 액화 실험에 도입하였다. 최적 조건 검토를 위한 소량 실험의 경우, 수피 분말 3 g(o.d)을 사용하였다. 이들 시료는 38 ml 용량의 스테인레스 스틸제 볼베에 넣고, 일정량의 폐놀과 유기설폰산류를 첨가한 후, oil bath(PEG #400)에서 액화를 실시하였다. 기본적인 액화 온도 및 시간은 130~180°C, 2시간으로 하였다. 액화물은 2G3 글라스필터 여과하고, 잔사는 90% dioxane으로 충분히 세정후, 마지막으로 아세톤으로 세정하였다. 그 후 105±1°C의 송풍 건조기에서 하룻밤 건조 후, 액화율을 구하였다.

상술한 실험에서 얻어진 최적 액화조건에서 대량 액화 실험을 실시하였다. 즉, 상술한 80 mesh통과 소나무 수피 분말 14 g(o.d)과 폐놀 42 ml를 180 ml 용량의 스테인레스 스틸제 볼베에 넣고, oil bath에서 액화를 실시하였다. 액화온도는 TS와 MS의 경우 150°C, 비교 실험으로서 염산을 촉매로 사용한 경우, 180°C로 하였으며, 액화시간은 2시간으로 하였다. 액화 후 액화물을 17G3 글라스필터로 여과하고, 잔사는 90% dioxane로 충분히 세정 후 마지막으로 아세톤으로 세정하였다. 잔사는 105±1°C 송풍 건조기에서 하룻밤 건조한 후, 이로부터 액화율을 구하였다. 얻어진 액화물로 부터 회석액 및 용매등을 제거하기 위하여 먼저 50°C이하에서 감압 농축후 이들을 다시 150±1°C, 0.3 mmHg 조건으로 진공 증류하여 용매를 회수하였다. 증류 후의 액화물을 90% dioxane로 녹이고, 다시 50°C이하에서 농축한 후 P₂O₅ 존재 하, 63°C에서 하룻밤 진공 건조하였다. 충분히 건조된 액화물은 특성 검토를 위한 시료로 사용하였다.

2.2. 액화물의 분석

2.2.1 분자량 분포

세 종류의 수피 액화물 약 10 mg을 각각 0.5 ml 90% dioxane에 녹인 후, 여기에 4.5 ml 100% THF(tetrahydrofuran)를 첨가하였다. 이들 용액을 멤브레인 필터로 (0.2 μm)로 여과 한 후 GPC 분석하였다. 표준분자량은 폴리스티렌 표준분자량 시료(Mw: 2,350, 3,600, 15,000; Waters Associates, U.S.A)를 사용하였다.

GPC 분석에는 Spectra-Physics사의 SP8800 HPLC를 사용하였고, 칼럼은 Shodex사의 KB802.5 칼럼 (8 mm \times 300 mm)을, 분석온도는 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 용리제는 100% THF를 사용하였으며, 유속은 0.6 ml/min, 검출은 UV (280 nm) 또는 RI 검출기로 하였다.

2.2.2 FT-IR스펙트라 및 Pyr-GC-MS분석

IR 스펙트라는 KBr정제법으로 행하였으며, Shimadzu사의 FTIR-8201 PC를 이용하였다. Pyr-GC-MS분석에 있어서 pyrolyzer는 Shimadzu사의 PYR-4A를 사용하였으며, 열분해 온도는 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. GC-MS분석에는 Shimadzu사의 QP5050을 사용하였다. 칼럼은 CBP20 column (0.22 mm \times 25 m)을 사용하였고, 오븐 온도는 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 유지시킨 후 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 2 $^{\circ}\text{C}$ 씩 승온한 후, 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 유지시켰다. He의 유속은 0.2 ml/min으로 하였으며, split 비는 38로 하였다. 또한, MS 검출기의 전압은 1.5kV로 하였다.

2.2.3 열분석

Thermomechanical analysis(TMA)을 위하여 사용된 기기는 TA instruments사(U.S.A.)의 TMA 2940을 사용하였다. 균일한 분석을 위하여 각각의 시료 200 mg을 IR 분석용 펠렛 성형기에 넣고 10 ton의 압력으로 펠렛을 만들어 TMA 분석시료로 하였다. TMA 분석 온도는 실온에서 300 $^{\circ}\text{C}$ 까지로 하였으며, 승온 속도는 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

2.2.4 수산기의 정량

페놀성 수산기는 UV 분광법³⁾으로, 전수산기는 무수초산-피리딘법⁴⁾으로 실시하였다. UV 분광분석에는 Hewlett Packard사의 8452A diode array spectrophotometer를 사용하였다. 전수산기 정량시 초산의 pH 종말점은 전도도 측정기(ORION사, model 122, U.S.A.)로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 설폰산 촉매에 의한 최적 액화조건

수피의 페놀-설펜산류에 의한 최적 액화조건을 검토하기 위하여 다양한 액화온도와 촉매농도하에서 실험을 실시하였다. Fig. 1에 나타낸 것처럼 TS의 경우 4.4 mmol을 사용한 경우, 액화온도를 높임에 의하여 액화율이 급격하게 증가하였다. 5.7 mmol에서는 140℃의 낮은 액화 온도에서 이미 약 92%의 액화율을 나타내어 저온에서도 충분한 액화가 가능한 조건으로 생각되었다. MS의 경우 TS와 동일 농도에서 그 액화율이 약간 낮았지만, 촉매량을 8.5 mmol로 조절하면, 140℃에서 TS의 5.7 mmol의 조건과 같이 90%이상의 높은 액화율을 나타내었다. 한편 이들 설펜산류와 비교하기 위하여 염산을 촉매로 사용한 경우, 매우 이상한 거동을 나타내었다. 즉, 염산 11.3 mmol, 140℃의 온도조건에서 90%이상의 높은 액화율을 나타내었지만, 이후 액화온도가 증가하면 액화율은 급속히 감소하였다. 160℃ 이상에서는 다시 급속하게 액화율이 증가하여 유기 설펜산류와 거의 유사한 정도의 액화율을 나타내었다. 이들 결과는 반복 실험에서도 동일하였다. 이러한 결과는 염산 사용시 낮은 액화온도에서 강산성에 의한 가수분해촉진 및 축합억제로 인하여 액화율이 증가하나 이후 반응온도 증가로 인한 축합반응의 진행으로 다시 액화율이 저하하는 것으로 생각되었다. 160℃ 이상의 온도에서는 축합된 부분이 높은 반응온도에 의하여 다시 분해되어 액화율이 증가하게 되는 것으로 생각되나, 이들에 대해서는 앞으로 계속적인 검토가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 새롭게 검토한 유기 설펜산인 MS는 낮은 온도에서도 뛰어난 액화능력을 나타내어, 수피 액화시 양호한 촉매로 생각되었다. 단, 기존의 TS보다 동일 온도조건에서 촉매량이 약간 많이 필요할 것으로 생각되었다. 한편, Fig. 1의 결과에서 수피 액화시 설펜산류의 최적 사용조건으로서 TS의 경우 5.7 mmol, MS의 경우 8.5 mmol, 액화온도 150℃, 액화시간 2시간으로 생각되었다. 이후 이들 조건에서 대량으로 소나무 수피를 액화시켰다. 비교 시료는 염산 11.3 mmol, 액화온도 180℃, 액화시간 2시간의 조건으로 액화시킨 것을 사용하였다.

Table 1에 상술한 조건으로 대량 액화시킨 결과를 나타내었다. 각각의 액화수율은 소량 실험에서의 결과와 유사하였다. 소나무 수피의 경우 전보에서 나타낸 것처럼 목부보다 회분 함량이 높다. 따라서 잔사는 대부분 회분으로 생각되어 잔사중의 회분 함량을 검토하였다. 그 결과 유기 설펜산류를 사용한 경우에는 72~73%가 회분이었으며, 염산의 경우에는 53%가 회분으로 이루어져 있었다. 이들 회분함량을 보정하여 액화율을 다시 계산한 결과 수피의 대부분이 액화된 것을 알 수 있었다(Table 1). 이상으로부터 얻어진 수피 액화물을 다양한 방법으로 분석하여 수피 액화물의 특성을 검토하였다.

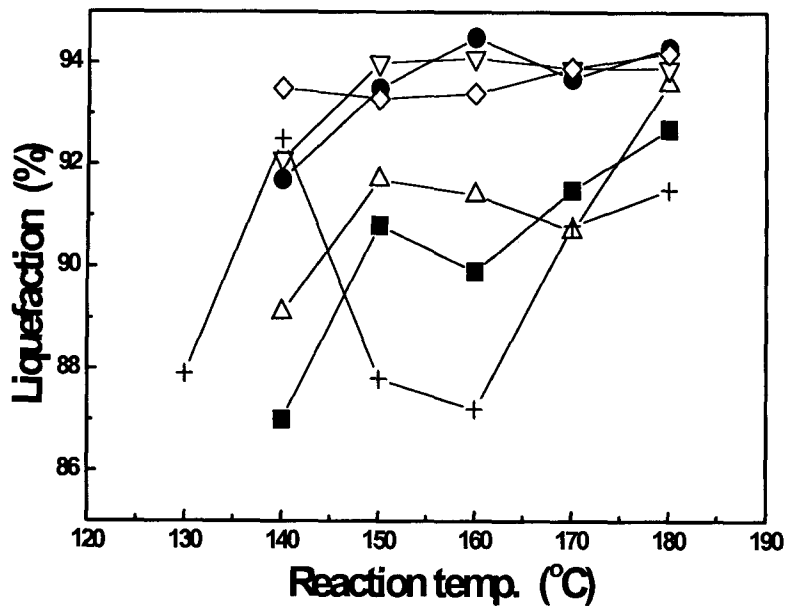


Fig. 1. Effect of reaction temperature during pine bark liquefaction.

Liquefaction conditions: phenol 9 ml, liquor ratio 3, reaction time 2 hrs. toluenesulfonic acid (■; 4.4 mmol, ●; 5.7mmol), methanesulfonic acid (△; 5.7 mmol, ▽8.5 mmol, ◇; 11.3 mmol), HCl (+; 11.3 mmol).

3.2 액화물의 특성

3.2.1 분자량 분포

용리제로서 THF를 이용하여 각 액화물에 대한 분자량 분포를 검토하였다. 그러나 각각의 조건에서 액화시킨 수피 액화물의 상대 유지시간(RT)은 분자량을 계산하기 위하여 사용된 표준 분자량의 폴리스티렌 시료 중 가장 분자량이 작은 시료(Mw 2,350)보다 낮았다. 따라서 각 촉매 조건하에서 액화시킨 액화물의 평균 분자량이 이것보다 작을 수도 있겠지만, 페놀에 해당되는 19.2분 이하에도 일부 용출된 부분이 있어, 시료와 GPC 충진제와의 상호작용에 의한 지연이 일부 생각되었다. 따라서 각각의 액화물에 대한 정확한 분자량은 계산하기는 어려우나, 상호간의 분자량 분포가 거의 유사하므로 분자량에 있어서 큰 차이는 없는 것으로 생각되었다. 본 액화물들의 분자량 부분에 대해서는 현재 흡착 현상등에 의하여 불분명한 점이 많으므로 앞으로 계속적인 검토를 행할 예정이다.

3.2.2 IR 스펙트라

페놀-유기설폰산계에서 액화시킨 액화물에 대한 IR스펙트라를 Fig. 2에 나타내었다. 촉매가 각각 상이함에도 불구하고 각 액화물의 대부분의 주요 흡수대는 매우 유사하였다. 그러나 이들 액화물의 주요 흡수대는 미 반응 수피와는 매우 상이하였다. 특히 수피 IR스펙트럼에서 현저하게 나타나는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에 의한 흡수대인 $1,060\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,111\text{ cm}^{-1}$ 은⁵⁾ 거의 완전히 소실되었다. 즉, 수피의 페놀-유기설폰산 또는 무기산 촉매계에서 이들 탄수화물은 거의 완전히 분해된 것으로 추정되었다. 실제 이들 액화물로부터 중성당류를 정량한 결과, 거의 검출되지 않았다. 한편 유기설폰산을 촉매로 사용한 경우, 상술한 것처럼 대부분의 흡수대는 염산을 촉매로 사용한 경우와 유사하였으나, $1,045\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,037\text{ cm}^{-1}$ 에서 설폰산기 특유의 흡수대⁶⁾를 나타내었다. 따라서 이들 촉매가 결합되어 있을 가능성이 높은 것으로 생각되며, 현재 이에 대하여 검토중이다.

3.2.3 Pyr-GC-MS 분석

TS, MS 및 HCl를 촉매로 하여 제조한 수피 액화물의 Pyr-GC-MS분석 결과, 공통적으로 3개 뚜렷한 피크가 검출되었다. 이들 피크는 각각 톨루엔, 페놀 및 크레졸류로 판명되었다. 그러나 상술한 IR스펙트라에서도 밝힌 것처럼 탄수화물의 열분해에 의하여 생성되는 유기산류의 피크는 거의 나타나지 않아, 대부분 액화중에 분해된 것으로 생각되었다. 또한 다량의 페놀에 해당하는 피크가 존재하는 것으로부터 페놀이 직접 액화반응에 도입된 것으로 생각되었다.

Table 1. Yields of liquefied pine bark and their compensated yields

Catalysts	Liquefaction yield(%)	Ash in the residues (%)	Compensated yield(%)
TSA	94.9	72.9	98.6
MSA	95.0	71.5	98.6
HCl	92.0	52.9	96.2

Bark 14 g(o.d), liquor ratio 3, phenol 42 ml, TSA 5.7 mmol MS 8.5mmol, reaction temp. 150°C, HCl 11.3 mmol, the reaction temp. 180°C, reaction time 2 hrs.

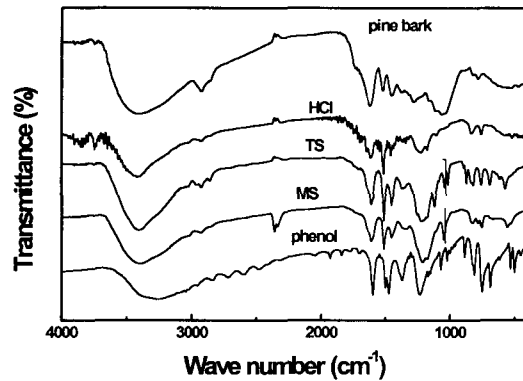


Fig. 2. FT-IR spectra of bark, phenol and liquefied bark.

3.2.4 열 분석

최근 Uraki⁷⁾는 DSC 분석법으로 리그닌 및 리그닌 관련 물질의 유리 전이점을 측정하는 것이 정확하지 못하다고 보고하였다. 따라서 리그닌 및 리그닌 관련 물질의 유리 전이점을 적합하게 분석할 수 있는 TMA법⁸⁾을 이용하여 수피 액화물의 유리 전이점을 측정하였다. TMA분석 결과로부터 TS를 촉매로 사용한 경우 액화물의 유리 전이점이 85.2°C로 MS를 사용한 경우(168.9°C)에 비하여 매우 낮은 것을 알 수 있었다. 염산을 촉매로 사용한 경우 MS의 경우보다 높은 181.4°C를 나타내었다. 즉, 상술한 IR 스펙트라, 분자량분포 및 Pyr-GC-MS분석에서는 각 촉매에 의한 분명한 차이점을 찾기 어려웠지만, 열분석에 의하여 촉매에 따른 보다 상세한 특성을 알 수 있었다.

3.2.5 수산기의 정량

TS, MS 및 염산을 촉매로 사용하여 제조한 수피 액화물의 페놀성 수산기는 시료의 산성 및 알칼리성 시차 스펙트럼으로부터 구하였다. TS를 촉매로 한 경우 액화물의 페놀성 수산기는 7.6%로 가장 높았다. MS의 경우에는 페놀성 수산기가 6.5%로 염산을 촉매로 사용한 경우(4.8%)보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 액화시 촉합의 정도 및 상술한 열분석과도 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되었다. 한편, 액화물중의 전 수산기 함량은 상술한 페놀성 수산기 함량의 경향과 거의 유사하였다. 이상의 결과로부터 소나무 수피 페놀-산 액화시 유기 설폰산 촉매는 염산보다 촉합을 억제하고 결과적으로 높은 액화율을 나타낸다고 생각되었다.

4. 결 론

소나무 수피의 페놀 액화시 유기설폰산의 효과와 최적 액화조건을 검토하였다. 또한 최적 조건에서 수피를 대량 액화시키고 얻어진 액화물에 대하여 다양한 물성을 검토하였다. 이하 얻어진 결과를 요약하였다.

1. 수피의 페놀-유기설폰산 액화시 유기설폰산류는 동일한 조건에서 염산보다 양호한 액화 특성을 나타내었다. 각각의 유기설폰산의 최적 첨가조건 및 액화온도는 TS의 경우 5.7 mmol, MS 8.5 mmol, 150℃였다.
2. 최적 액화조건에서 회분을 보정한 액화율은 TS 및 MS의 경우 98.6%를 나타내어, 유기설폰산류는 수피의 페놀 액화시, 매우 효과적인 촉매임을 알 수 있다.
3. 수피 페놀-유기설폰산에 의하여 제조한 액화물의 분자량은 2,300이하의 매우 작은 분자량을 나타내었으며, 유리 전이점은 TS의 경우 85℃, MS의 경우 169℃를 나타내었다..
4. IR스펙트라, 수산기함량 및 Pyr-GC-MS분석 결과로부터, 수피 탄수화물의 대부분은 액화중에 거의 완전히 분해되었으며, 리그닌 및 리그닌 관련 물질에는 페놀의 도입이 생각되었다.
5. 유기설폰산으로 액화시킨 수피 액화물의 수산기의 함량은 염산을 사용한 경우보다 높아 액화시 축합이 현저하게 억제된다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 문성필, “소나무 수피의 액화 (제1보) -다양한 액화 조건의 적용에 따른 액화 특성-”, 한국 펄프·종이공학회 추계발표논문집, (1999).
- 2) 日本公開特許, 94-140707(1994).
- 3) 中野準三, リグニンの化學, ユニ出版. p. 230(1987).
- 4) JIS K 0070.
- 5) T. Yamada and H. Ono, Bioresource Technology, 70, 61(1999).
- 6) 문성필, 목재공학, 22(2), 54(1994).
- 7) Uraki, Y. et al., Holzforschung, 49(4), 343(1995).
- 8) Kubo. S., Uraki. Y., Sano. Y., Holzforschung, 50, 144(1996)