

# 목질 바이오매스 탄화 시 생성되는 타르의 특성

문 성 필

(전북대학교 농업생명과학대학 산림과학부)

## 1. 서 론

목질 바이오매스가 열분해 되면 액체, 숯 및 가스를 생성한다 [1]. 열분해 시 얻어지는 액체 중 유성의 끈적거리는 액체는 타르로 불리며, 다양한 범주의 화합물로 이루어진 복잡하고 불안정한 화합물의 혼합물이다 [7]. 이러한 열분해 타르는 식물에 살포되었을 경우 토양과 작물에 해로운 영향을 미치므로 조목초 및 죽초액으로부터 이러한 타르를 제거하는 것은 필연적이다.

높은 접착강도와 내수성을 지닌 페놀-포름알데히드(PF) 수지는 목재 복합재 패널 산업에서 유용한 접착제로 사용되고 있지만, 본 수지의 비용은 세계 오일 시장의 변화에 따라 상당한 변동을 겪어 왔다 [8]. 접착제는 패널의 전체 비용 중 22%의 높은 비중을 차지하며, 현재 목재 복합재 생산품의 가장 값비싼 요소가 되고 있다 [9]. 따라서 경제적·환경적인 입장에서 PF 수지의 페놀을 비석유 자원인 페 타르로 대체하여 사용하려는 방안을 고려해왔다.

본 연구는 국내의 대표적인 목질 바이오매스 자원인 졸참나무, 소나무 및 대나무를 산업용 기계식 탄화로로 열분해 시 생성되는 타르의 특성과 잠재적인 이용 가능성을 평가하여 앞으로 목재 접착제의 이용은 물론 이들 타르의 우레탄 폼, 몰딩재료 및 도료 등으로의 이용을 위한 기초 자료로 사용하고자 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 타르 제조, 분획 및 침전 타르

강원 및 거여목초산업의 연속식 탄화로(400℃) 그리고 지리산 뽕부하이테크의 정치식 탄화로(800 - 1,000℃)로부터 제조한 졸참나무, 소나무 및 대나무 타르를 공시시료로 하였으며, 타르의 분획은 그림 1에 나타난 것처럼 실시하였다.

상기 회사의 조목초액 및 죽초액을 장기간 방치(35개월)하면, 유상의 타르가 고체 침전물로 변한다. 본 연구에서는 이러한 침전 타르 또한 회수하여 그 성분 조성을 검토하였다.

### 2.2 고형분 및 회분 함량

각 타르 5 g을 세라믹 도가니에 넣고 가스 버너로 타르중의 휘발성 성분의 증발로 인한 부풀어 오름과 연기가 발생하지 않을 때까지 가열하였다. 가열 후 고형분의 함량을 결정하기 위하여 칭량하였다. 이 고형분은 600℃에서 6시간 동안 회화시킨 후 칭량하여 타르 중의 회분 함량을 계산하였다.

### 2.3 에테르 가용부의 화학 조성

타르의 에테르 가용부는 Shimadzu GCMS QP2010을 사용하여 분석하였다. 본 에테르 가용부 구성 성분의 분리를 위하여 CBP 1 capillary column (25 m × 0.22 mm I.D., 0.25 μm film thickness)을 사용하였다. 오븐 온도는 50°C에서 280°C까지 분당 2°C씩 승온시켰으며 280°C에서 15분 동안 유지시켰다. 그 밖의 GC-MS 파라미터는 헬륨 유속 0.8 ml/min, 인터페이스 및 이온 소스 온도 200°C, EI 70 eV로 하였다. 검출된 성분은 문헌[15-17]과 NIST107 컴퓨터 라이브러리를 비교하여 동정하였다.

## 2.4 분자량 분포

여과한 메탄올 가용부 1 ml를 35°C에서 감압·농축시켰으며 이때 tetra-hydrofuran (THF)을 사용하여 100 ml로 정용하였다. THF로 희석한 메탄올 가용부 10 ml를 취하여 다시 35°C에서 감압·농축시켰다. 이 농축물에 에테르를 넣고 에테르 가용부와 불용부로 나누었다. 에테르 불용부는 소량의 THF로 녹인 후, 0.45 μm 여과용 필터로 여과하였다. 이들 시료는 UV 검출기가 장착된 HPLC(Spectra Physics SP8800)를 이용하여 분석하였다. 분자량 분포는 Shodex GPC KF-802.5 칼럼(8 × 300 mm)을 이용하여 측정하였다. 분석 조건은 오븐 온도 25°C, UV 파장 254 nm, 유속 1 ml/min으로 하였다. 용리제는 THF를 사용하였다. 각 시료의 분자량 분포 및 평균분자량의 계산을 위하여 polystyrene 표준(Mw 3,600), p-methylguaiacol dimer (Mw 274) 및 페놀(Mw 94)을 사용하였다.

## 2.5 FT-IR 분광분석

FT-IR 분광분석을 위하여 Shimadzu FT-IR 8201PC spectrophotometer를 사용하였으며 분석은 투과 모드로 실시하였다. KBr을 사용하여 시료 펠렛을 제조하고 FT-IR 분광분석은 4,000~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 실시하였다.

## 2.6 침전 타르의 열분해 GC-MS분석

조목초액 및 죽초액의 정치숙성 35개월 후 바닥에 침전된 타르를 증류이온교환수로 세정하고 건조시킨 후 미세분말로 만들었다. 이들 분말 약 1 mg을 백금 용기에 넣고 650°C로 설정된 열분해기(Shimadzu Pyr-4A, Japan)의 수정관에 투입하였다. 열분해물은 Shimadzu QP5050 GC-MS를 이용하였다. 분석에는 CBP 20 capillary column (25 m × 0.22 mm i.d., 0.25 μm film thickness)을 사용하였다. 오븐 온도는 50°C에서 2분간 유지시킨 후 220°C까지 분당 2°C씩 승온하였으며 이후 220°C에서 5분간 유지하였다. 헬륨의 유속은 0.8 ml/min으로 하였고, split ratio는 38로 하였다. GC-MS 파라미터는 상기 2.3과 동일하게 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 타르의 메탄올 불용부

줄참나무, 소나무 및 대나무 열분해 타르는 그림 1에 나타난 용매 분배법을 통하여

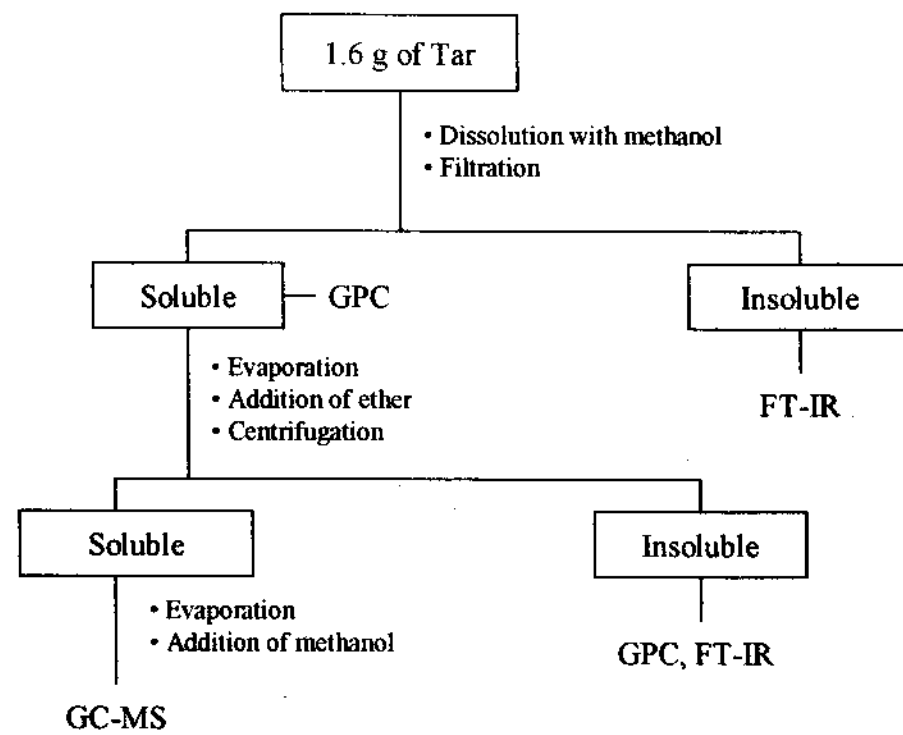


그림 7. 목초액 및 죽초액 타르의 용매 분획.

는 대부분 페놀성 화합물의 존재만이 관찰되었다. 이러한 이유는 메탄올 불용부에 존재하는 미세탄분에 강한 소수성과 방향족 상호작용을 가지는 페놀성 성분이 흡착되어 있기 때문으로 생각되었다.

### 3.2 타르의 에테르 가용부

줄참나무, 소나무 및 대나무 타르중의 에테르 가용부는 여과, 에타르 추출 및 원심분리에 의하여 분리되었다. 이들 타르 중 에테르 가용부의 함량은 각각 93.9%, 90.5% 및 73.9%이었다.

표 1. 줄참나무, 소나무 및 대나무 타르의 용매 분획물, 고형분 및 회분 함량

분획	타르 (%)		
	줄참나무	소나무	대나무
메탄올 가용부	98.7	98.4	86.2
메탄올 불용부	1.3	1.6	13.8
에테르 가용부	93.9	90.5	73.9
에테르 불용부	4.8	7.9	12.3
고형분	25.3	36.7	34.9
회 분	0.01	0.04	0.44

메탄올 가용부(%)=100-메탄올 불용부, 에테르 가용부(%)=100-(메탄올 불용부+에테르 불용부).

에테르 가용부는 리그닌의 열분해로부터 유래하는 페놀성 화합물을 주로 포함하는 것으로 예상되었다. 따라서, 에테르 가용부는 TMS 유도체화 후 GC-MS 분석을 위하여 공시재료로 사용하였다. 표 2는 줄참나무, 소나무 및 대나무 타르의 total ion chromatography(TIC), 피크 귀속, 상대 피크 면적 퍼센트를 나타내었다.

에테르 가용부는 주로 페놀성 화합물로 구성되어 있었다(줄참나무 타르 71.8%, 소

나무 타르 51.4% 및 대나무 타르 62.4%). S/G(S: syringyl unit; G: guaiacyl unit) 는 알칼리 니트로벤젠 산화와 조합하여 침엽수재 및 활엽수재와 같은 수종을 구분하기 위한 중요 인자로서 사용되어왔다 [8]. 그러므로 이들 3 종류의 타르에 있어 페놀성 성분 간의 차이와 그 유래를 S/G 비율로 평가하고자 하였다. 표 2에 나타낸 바와 같이 S/G 비율은 졸참나무, 소나무 및 대나무 타르에 대하여 각각 1.20, 0.40, 0.97이었다. 이 결과는 졸참나무 및 소나무 타르에 있어 S/G 비율은 침엽수재와 활엽수재에 대한 리그닌 단위체들의 본래 비율과 어느 정도까지 상관관계가 있을 수 있다는 것을 보여주었다. 대나무 타르의 경우 페놀과 p-cresol만이 p-hydroxyphenyl(H) 단위체로부터 유래하는 분해물로서 확인되었다.

이들 타르로부터 naphthalene, coumaran, acenaphthylene, fluorine, ethyldiphenylmethane, phenanthrene, fluoranthene 및 pyrene과 같은 다양한 polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH)류가 동정되었다. 탄화 시 소나무의 수지산은 다른 PAH류 보다는 오히려 phenanthrene을 선택적으로 생성할 수 있으므로 소나무 타르의 경우 phenanthrene이 이들 PAH류 중 가장 높은 비율을 차지하였다. 대나무 타르 PAH의 비율 매우 높고 이것은 800°C의 높은 탄화온도와 관련 있는 것으로 생각되었다 [9].

Sesquiterpene류, 지방산, 지방족 알코올, 수지산 및 스테롤류와 같은 소수성 성분 또한 검출되었다. 소나무 타르는 졸참나무 및 대나무 타르 보다 이러한 소수성 성분의 함량이 상당히 높게 나타났다. 이들 성분들은 탄화 초기 단계에서 증류된 것이 명백하며 정치 시에 소수성 물질간의 상호 작용을 통해 다른 지방 물질과/혹은 페놀성 화합물들과 회합된 것으로 판단되었다.

### 3.3 타르의 에테르 불용부

졸참나무, 소나무 및 대나무 타르의 에테르 불용부는 각각 4.8%, 7.9%, 12.3%이었다. 이들 분획은 비교적 높은 분자량을 가지며 현저하게 반응성이 있는 페놀성 화합물의 전구체로 구성되어 있는 것으로 추측되었다. 타르중의 에테르 불용부 및 침전 타르에 대한 IR 분광분석 결과를 나타내었다. 침전타르는 3.5의 열분해 GC-MS분석결과 대부분 페놀성 화합물의 자체축합물로 판명되었으며, 이를 비교시료로 하여 3종류의 타르 중 에테르 불용부의 IR 분광분석 결과를 비교하였다(그림 2). 이들 에테르 불용부의 FT-IR 스펙트럼은 침전 타르와 거의 유사하여 페놀성 화합물의 자체축합물임을 알 수 있었다. 그림 3은 메탄올 가용부와 에테르 불용부의 분자량 분포를 나타낸 것이다. 11.86분과 11.16분에 나타난 피크는 페놀성 화합물의 단량체 및 이량체와 관련되는 것으로 생각되었다. 비록 본 결과에 나타내지는 않았지만 표품의 GPC분석에서 방향족 탄화수소계 삼량체가 이량체 보다 더 늦게 용리되는 것을 알 수 있었으므로 12.5분 이후에 검출된 넓은 피크는 저분자량의 소수성 방향족 탄화수소계 화합물인 것으로 생각되었다. 소나무 및 대나무 타르에 있어서 6.12분에 검출된 작은 피크는 GPC 칼럼의 공극으로부터 배제된 고분자량 성분으로부터 기인하는 것으로 생각되었다. 표 3은 각 타르의 메탄올 가용부에 대한 분자량을 계산한 결과로 참나무 및 대나무는 930, 1,040으로 유사하였으나, 소나무의 경우 2,400으로 소나무 타르가 더 높은 반응성을 나타낼 것이라는 것을 잠정적으로 보여주었다.

표 2. 졸참나무, 소나무 및 대나무 타르의 에테르 가용부에 대한 피크 귀속 및 상대 피크 면적

보류시간(분)	화합물	면적(%)			코드
		졸참나무	소나무	대나무	
8.47	Unknown (furans)	1.68	1.12	0.66	
10.26	Phenol	3.14	2.24	4.99	H
14.05	<i>p</i> -Cresol	1.98	1.56	1.61	H
15.37	Guaiacol	4.49	6.62	7.17	G
15.45	<i>m</i> -Cresol	2.57	3.05	-	
21.09	Naphthalene	3.43	-	5.97	
21.12	Ethylphenol	-	0.84	3.31	
21.18	Xylenol	0.98	0.22	1.04	
22.16	4-Methylguaiacol	4.27	6.46	2.13	G
23.91	Catechol	0.57	0.87	3.34	
24.52	Coumaran	0.21	0.11	2.66	
27.83	4-Ethylguaiacol	3.14	3.55	3.81	G
29.83	4-Methylcatechol	2.06	0.23	2.39	
31.98	Syringol	5.47	2.76	10.47	S
32.87	4-Allylguaiacol	1.59	2.45	0.74	G
35.74	4-Ethylcatechol	0.24	0.23	1.58	
36.94	Sesquiterpenes (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )	0.30	1.60	0.25	
37.76	Acenaphthylene	2.40	1.73	2.69	
38.45	4-Methylsyringol	7.04	2.90	4.76	S
38.79	<i>trans</i> -Isoeugenol	6.16	5.98	2.68	G
43.32	Dihydroconiferyl alcohol	4.76	1.93	5.10	G
45.43	Unknown	2.94	0.20	0.25	
46.01	Fluorene	1.32	1.06	1.58	
47.82	4-Allylsyringol	2.98	1.17	1.21	S
48.35	Ethyldiphenylmethane	2.03	0.81	2.84	
50.54	<i>cis</i> -Propenylsyringol	2.17	0.83	0.99	S
53.37	<i>trans</i> -Propenylsyringol	12.31	3.13	3.92	S
54.38	<i>trans</i> -Coniferaldehyde	1.87	1.64	0.71	G
56.61	Phenanthrene	2.55	2.15	6.00	
66.66	Unknown	-	1.98	0.76	
67.17	Sinapaldehyde	1.60	0.62	0.30	S
68.78	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	1.63	1.06	2.22	
70.62	Fluoranthene	0.83	0.87	3.07	
72.85	Pyrene	0.67	0.97	4.21	
76.62	Unknown (fatty alcohol)	2.36	3.99	1.09	
76.84	Unsaturated fatty acid	1.59	2.52	0.90	
77.33	9-Octadecenoic acid	0.32	10.4	0.76	
82.65	Unknown	0.94	2.07	0.36	
84.46	Pimaric acid	-	1.56	-	
88.43	13-Isopropylpodocarpa-8,11,13-trien-15-oic acid	-	4.75	-	
90.39	Isopimaric acid	-	5.13	-	
95.66	Unknown (biphenyl)	2.32	3.80	0.27	
104.75	Condensed phenols	1.46	2.12	0.19	
112.46	Steroids	1.63	0.72	1.06	
합계(%)		100.00	100.00	100.00	
S/G 비율		1.20	0.40		

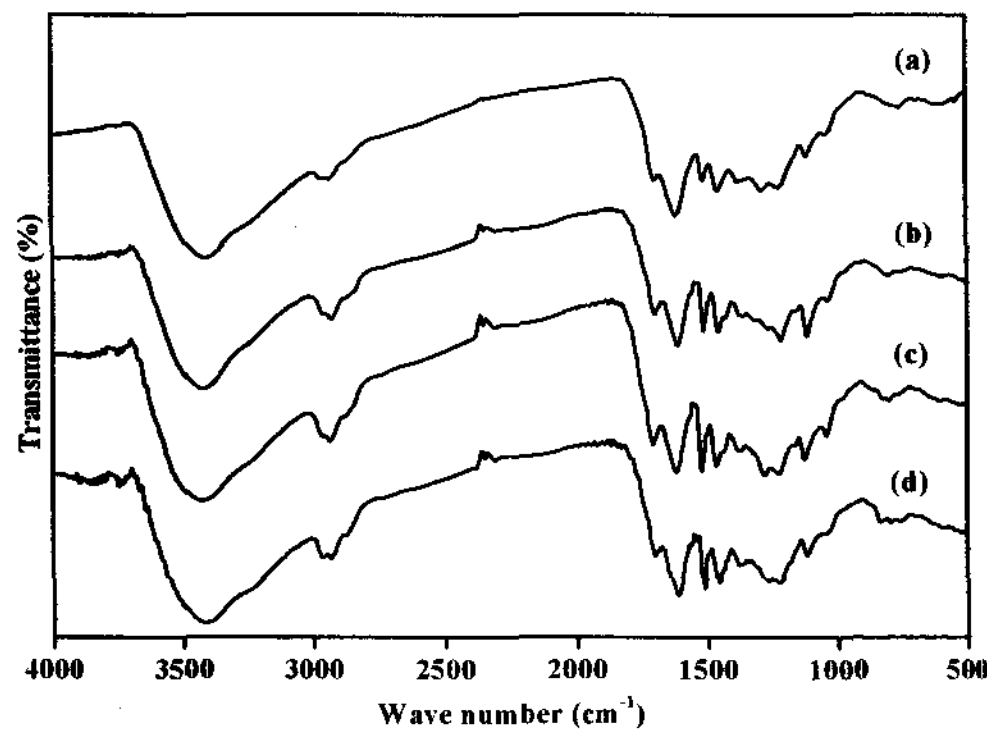


그림 2. 졸참나무 목초액 숙성 시 얻어진 침전타르 분말(a), 졸참나무(b), 소나무(c) 및 대나무 타르(d)의 에테르 불용부에 대한 FT-IR 스펙트라.

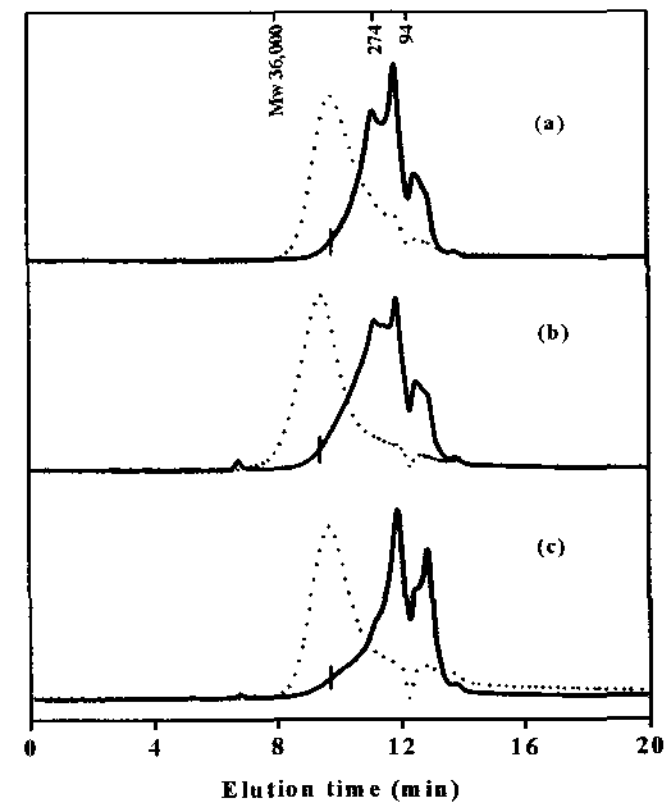


그림 3. 졸참나무(a), 소나무(b) 및 대나무 타르(c)의 메탄올 가용부(직선)와 에테르 불용부(점선)에 대한 분자량 분포.

표 3. 졸참나무, 소나무 및 대나무 타르의 메탄올 가용부에 대한 평균 분자량

타르	Mw	Mn	Mw/Mn
졸참나무	930	390	2.4
소나무	2,400	650	3.7
대나무	1,040	440	2.3

### 3.4 타르의 화학 조성

각 타르의 메탄올 불용부, 에테르 가용부 및 에테르 불용부를 특성화한 결과를 조합하여 졸참나무, 소나무 및 대나무 타르의 화학 조성을 그림 4에 나타내었다. 졸참나무 타르는 주로 페놀성 화합물(67.4%)로 구성되어 있었으며 이것은 소나무와 대나무 타르 보다 약 20% 높게 나타난 것이다. 소나무 타르의 주요 성분은 페놀성 화합물(46.5%)을 비롯하여 지방족 화합물 및 스테롤과 같은 소수성 성분(30.5%)으로 이루어져 있었다. 대나무 타르는 주로 페놀성 화합물의 단량체와 고분자를 포함하여 PAH로 이루어져 있었다. 이들 타르 간에 화학적 조성의 차이는 명확히 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 종류와 열분해 온도에 의존한다는 것을 알 수 있었다.

### 3.5. 침전타르의 화학조성

그림 5는 각 타르의 열분해 가스 크로마토그램을 나타낸 것이다. 3종류의 침전 타르의 열분해물 가스 크로마토그램은 재료가 다름에도 불구하고 매우 유사하였다. 열분해물 중에서 가장 많이 검출되는 화합물 군은 페놀류(피크번호 14~17, 19, 20, 22, 23 등)로서 조목초액 및 죽초액 중에 존재하는 페놀류가 서로 중합하여 타르가 되어 침전한다는 것을 알 수

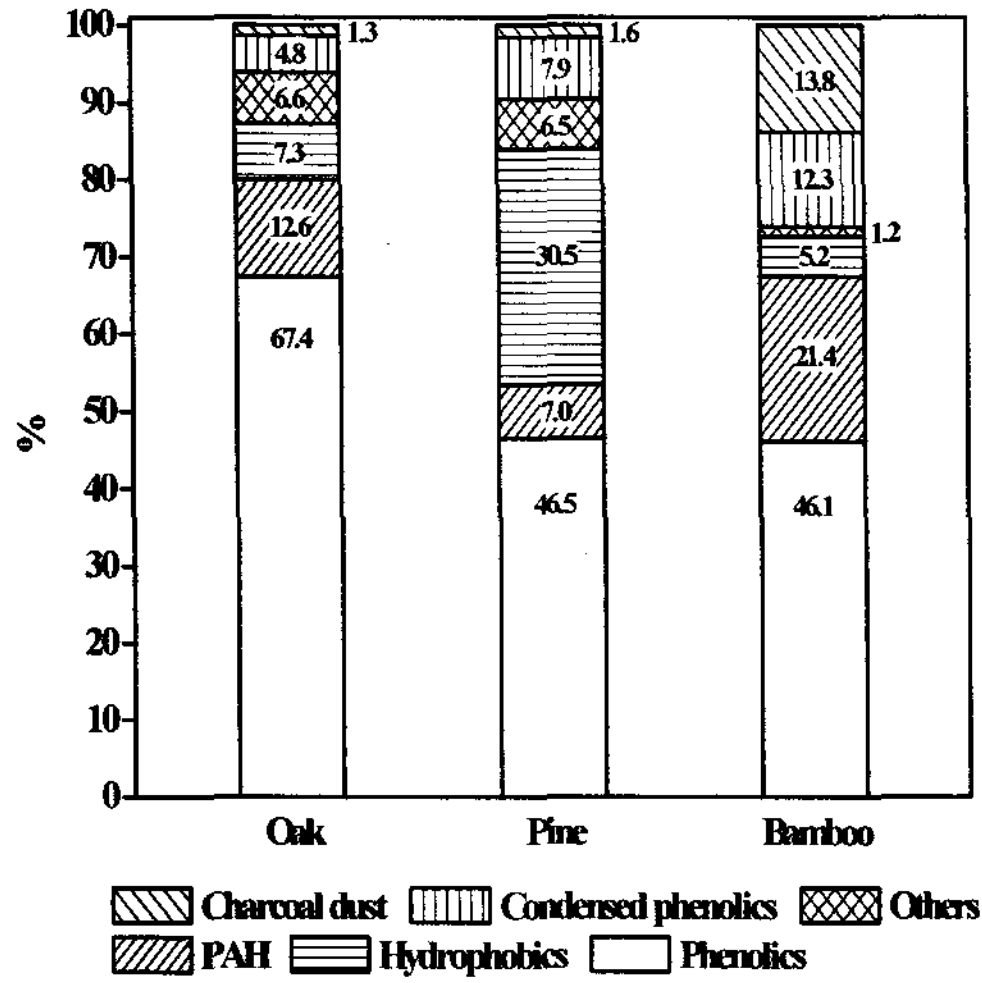


그림 4. 졸참나무, 소나무 및 대나무 타르의 화학 조성. PAH: polycyclic aromatic hydrocarbon; hydrophobics: 스테롤류와 지방족 화합물.

의 질과 잠재적인 이용 가능성을 평가하는데 우선적으로 요구되는 사항이라 판단되었다. 졸참나무, 소나무 및 대나무 타르를 새로이 고안된 용매 분배법을 이용하여 메탄올 불용부, 에테르 가용부 및 에테르 불용부로 분리하였다.

있다. 한편, 인공 목초액 타르에서는 존재하지 않은 함질소화합물(피크 7~12)의 피크가 많이 검출되었다. 이들 피크는 대부분 피롤계 화합물로서 그 유래를 현재로서는 파악하기가 어렵다.

이상의 타르 열분해 결과로부터 목초액 및 죽초액의 정치 시 생성되는 침전 타르는 주로 방향족 화합물에 유래하며 그 중에서도 특히 페놀성 화합물에 의한 것임을 알 수 있다.

#### 4. 결론

목질계 바이오매스의 탄화 과정 중에 발생하는 타르의 배출량은 국내 숯 산업의 안정된 성장과 더불어 매년 지속적으로 증가해가고 있는 실정이다. 이러한 타르의 실질적인 이용은 이 관련 산업의 시급한 요구에도 불구하고 해결되지 않은 문제로 남아 있다. 기초 연구로서 타르의 특성화는 타르

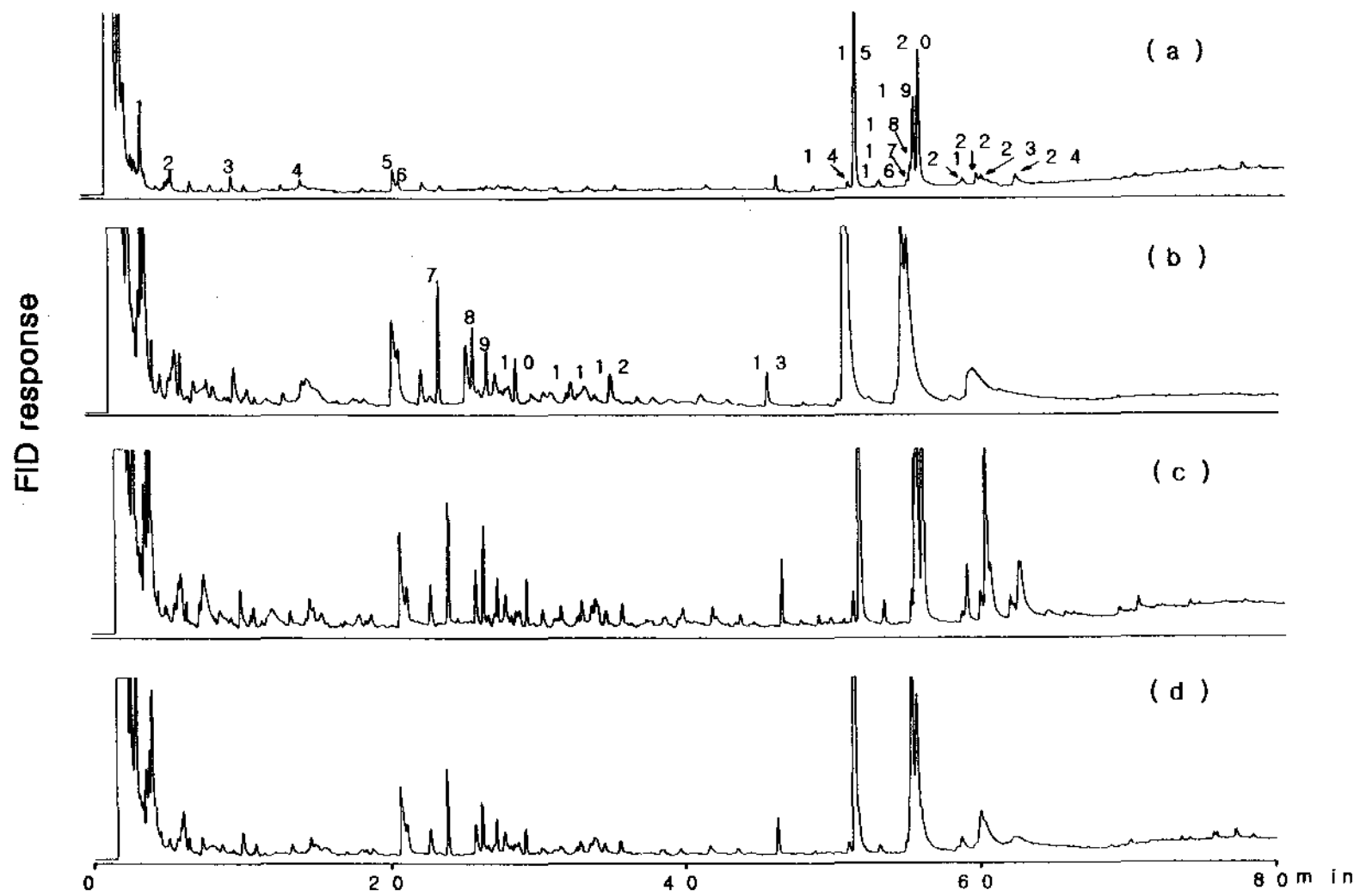


그림 5. 목초액 및 죽초액의 장기간 정치시 침전된 타르의 열분해 가스 크로마토그램. (a) 인공 목초액 타르, (b) 죽초액 타르, (c) 졸참나무 목초액 타르, (d) 소나무 목초액 타르.

표 4. 인공목초액, 목초액 및 죽초액의 정치시 생성된 타르의 열분해 생성물

피크 번호	화 합 물	인공목초액	맹종죽	줄참나무	소나무
1	Toluene	0	0	0	0
2	Xylene	0	0	0	0
3	Styrene	0	0	0	0
4	1-Propenylbenzene	0	0	0	0
5	Acetic acid	0	0	0	0
6	Benzofuran	0	0	0	0
7	Pyrrole	-	0	0	0
8	2-Methylpyrrole	-	0	0	0
9	3-Methylpyrrole	-	0	0	0
10	2,5-Dimethylpyrrole	-	0	0	0
11	2,3,5-Trimethylpyrrole	-	0	0	0
12	Naphthalene	0	0	0	0
13	2,6-Xylenol	0	0	0	0
14	2,3,6-Trimethylphenol	0	0	0	0
15	Phenol + o-Cresol	0	0	0	0
16	2,4,6-Trimethylphenol	0	0	0	0
17	o-Ethylphenol	0	0	0	0
18	2,5-Xylenol	0	0	0	0
19	p-Cresol	0	0	0	0
20	m-Cresol	0	0	0	0
21	2,3-Xylenol	0	0	0	0
22	2-Ethyl-4-methylphenol	0	0	0	0
23	p-Ethylphenol	0	0	0	0
24	3,4-Xylenol	0	0	0	0

메탄올 불용부는 고분자 PAH와 같은 미세탄분으로 주로 구성되어 있었다. 전체 타르의 74~94%를 차지하는 에테르 가용부는 페놀성 화합물(51~72%), PAH(8~29%) 및 추출성분(7~34%)을 포함하였다. 줄참나무와 대나무 타르의 에테르 가용부에 비하여 소나무 타르는 더 낮은 S/G 비율을 나타내어 타르-PF 수지 제조 시에 상대적으로 더 높은 반응성을 가질 것으로 추측되었다. 또한 소나무 타르의 높은 반응 가능성은 그 높은 분자량으로부터 기대할 수 있었다. 소나무 타르는 소나무의 특정 성분인 수지산을 포함하였다. 미세탄분을 제거한 후 메탄올 가용부는 타르-PF 접착제의 제조, 우레탄 도료, 몰딩재료 등을 위하여 이용할 수 있는 페놀성 화합물의 분획으로 기대되었다.

한편 조목초액 및 죽초액에서 장시간 방치 중에 생성되는 침전 타르는 열분해 GC-MS 분석결과 약간의 질소화합물과 대부분 잘 알려진 페놀성 화합물로 이루어져 있었다.



## 사 사

본 연구의 일부는 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(지방연구중심대학육성사업/바이오하우징연구사업단)

## 참고문헌

1. Varhegyi G, Jakab E, Antal MJ, Energy Fuels, 8, 1345(1994).
2. Yatagai M, Unrinin G, Sugiura G, Mokuzai Gakkaishi, 32, 467(1986).
3. Mansouri NEE1, Salvad J, Ind. Crops Prod., (2005).
4. Gagnon M, Roy C, Riedl B, Holzforschung, 58, 400(2004).
5. Greenwood PF, van Heemst JDH, Guthrie EA, Hatcher PG, J. Anal. Appl. Pyrol., 62, 365(2002).
6. Yokoi H, Nakase T, Ishida Y, Ohtani H, Tsuge S, Sonoda T, Ona T, J. Anal. Appl. Pyrol., 57, 145(2001).
7. Simoneit BRT, Rogge WF, Lang Q, Jaffe R, Chemosphere, 2, 107 (2000).
8. Reeves III JB, Galletti GC, J. Anal. Appl. Pyrol., 25, 195 (1993).
9. Arnold WP, Clin. Dermatol., 15, 739(1997).