

셀룰로오스질 유기고형폐물의 열분해에 관한 연구

朴 來 正

홍익대학교 이공대학 화학공학과

(1977. 2. 22 접수)

A Study on Pyrolysis of Cellulosic Organic Solid Wastes

Nae Joung Park

Department of Chemical Engineering, Hong Ik University, Seoul, Korea

(Received Feb. 22, 1977)

요 약. 셀룰로오스질 유기고형폐물로서 목피 및 톱밥과 순수한 셀룰로오스로서 여지를 300°C 질소기류하 또는 질소와 공기의 혼합기류하에서 열분해하고 생성물은 공기냉각, 수냉각, 드라이아이스-아세톤 냉각에 의해서 응축되는 성분과 비응축성 가스 및 탄화찌꺼기의 양을 조사하였다.

또 이중 드라이아이스-아세톤 냉각에 의해서 포집된 휘발성 액체 성분을 기체크로마토그래프를 이용하여 분리하고 이들 성분의 머무는 시간과 시린지반응에 의해 동정하였다.

질소기류하에서 열분해할 경우에는 타르성분이 13.4~29.6%, 수용성액체가 0.01~0.12%, 휘발성액체가 0.24~1.43%, 비응축성가스가 9.84~42.4%, 탄화찌꺼기가 44.0~65.81% 이었고 혼합기류하에서 열분해할 경우에는 타르 성분이나 응축성 액체의 양이 감소되고 비응축성가스가 증가되었다.

질소기류하에서 포집된 휘발성액체는 Porapak Q 칼럼에 의해서 분해물질에 상관없이 19가지의 똑같은 성분으로 분리되었고 다만 각 성분의 상대적 양만이 차이를 나타내었다. 혼합기류하에서 열분해할 경우에는 6개성분만이 생성되었고 주로 methanol, formaldehyde 등의 분자량이 적은 물질만이 생성되었다.

분리된 19성분을 머무는 시간과 시린지 반응에 의해 동정해 본 결과 methanol, formaldehyde, acetone, acetaldehyde, acetic acid 와 3개의 hydroxyl 기를 가진 것으로 추측되는 성분이 동정되었다.

ABSTRACT Cellulosic organic solid wastes such as bark and sawdust, and filter papers as a pure cellulose were pyrolyzed at 300°C under nitrogen current and mixed current of nitrogen and air. Amounts of condensates collected in air, water, and dry ice-acetone cooling traps, noncondensable gases, and carbonized residues were surveyed. The components of volatile liquids condensed in dry ice-acetone trap were separated by means of gas chromatograph and identified by retention times and syringe reactions.

Pyrolysis under nitrogen current produced 13.4~29.6% of tar, 0.01~0.12% of aqueous liquids, 0.24~1.43% of volatile liquids, 9.84~42.41% of noncondensable gases, and 44.0~65.81% of carbonized residues. Pyrolysis under mixed current decreased tar and condensable liquids, but increased noncondensable gases.

Volatile liquids collected under nitrogen current separated into the same 19 components by Porapak Q column regardless of the materials and only difference among materials was relative amounts of components. Volatile liquids collected under mixed current separated into six components and mainly lower molecular weight compounds such as methanol and formaldehyde were produced.

According to the retention times and syringe reactions, methanol, formaldehyde, acetone, acetaldehyde, acetic acid, and three other compounds presumably containing hydroxyl group in the molecular structure were identified out of 19 compounds.

서론

도시 및 산업 유기고형폐물 중에서 상당한 부분이 셀룰로오스질 물질인 천연고분자 물질로서 우리나라에서는 플라스틱이나 합성고무, 합성섬유 등의 합성고분자 물질은 대부분 재수거 이용되는데 비해 이들 셀룰로오스질 물질은 소각되어 버리거나 경제성이 낮은 연료나 퇴비 등으로 이용되고 있는 실정이다.

이들 폐물의 효율적인 처분과 아울러 증가되는 자원의 부족 현상을 타개하고자 하는 시도로써 이들 폐물의 자원화 방법이 모색되고 있으며 Hoffman¹은 도시 유기고형폐물을 열분해하여 고형탄소, 타르성분, 경유, 가연성가스, 황산암모늄 등의 유용한 물질을 회수한 바 있고 Schlesinger 등², Sanner 등³은 농산, 공업 및 도시폐기물을 열분해하여 에너지를 얻는 연구를 한 결과 CH_4 , H_2 , CO 의 혼합물인 연료가스

와 주성분이 benzene, toluene, xylene 인 oil과 탄화물을 얻었다.

Shafizadeh 등⁴⁻⁶은 순수한 셀룰로오스 또는 도시고형폐물 중 목재 및 셀룰로오스질 물질을 저온 열분해하여 타르 성분중에서 levoglucosan, levulinic acid 등의 유용한 화학물질을 얻을 수 있었고 여러가지 촉매를 사용하여 여러가지 활성탄을 얻는 연구를 하였다.

본 연구에서는 몇개의 대표적인 셀룰로오스질 유기고형폐물을 열분해하여 그 생성물을 분리 포집하고 그중 일부 성분을 분리 동정함으로써 이들 물질로부터의 유용한 화학물질을 얻을 수 있는 가능성을 검토하고자 하였다.

실험방법

1. 재료. 셀룰로오스질 유기고형폐물 중에서 대표적으로 볼 수 있는 제재소의 타왕재 톱밥과 펄프공장의 소나무 목피를 택하여 톱밥은 $105 \pm$

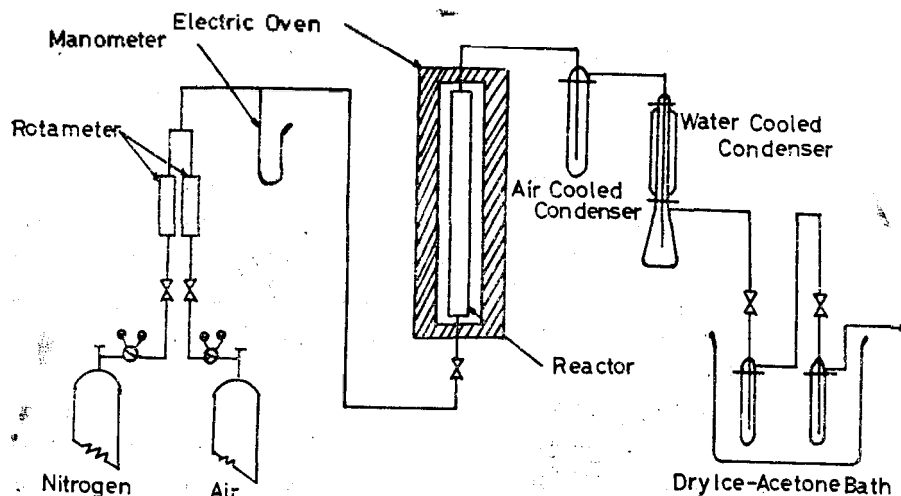


Fig. 1. Pyrolysis apparatus and collection traps.

5°C에서 건조하여 그대로 사용하였고 목피는 톱밥과 같이 건조한 후 Wiley mill로 분쇄하여 사용하였다. 순수한 셀룰로오스로서는 Whatman No. 2 거름종이를 물에 풀어 건조 분쇄하여 사용하였다.

2. 열분해 및 포집장치. 열분해 및 포집장치는 Fig. 1과 같다.

반응기는 안지름 6cm, 두께 0.5cm 높이 30cm의 철제 및 원통형 반응기를 제작하여 사용하였고 온도를 일정하게 조절할 수 있는 전기로내에 장치하였다. 질소가스와 공기는 로타미터와 마노미터를 이용하여 전체가스의 유량을 60 ml/min로 일정하게 조절하였다.

포집장치는 공기냉각, 수냉각, Dewar 플라스크에 드라이아이스-아세톤을 넣은 냉각조(-70°C)에 포집병을 담그어 각 냉각기에서 응축되는 성분을 포집하였다.

3. 열분해 조건 및 열분해 조작. 목피의 경우는 1회 50g씩, 톱밥의 경우는 1회에 40g씩, 셀룰로오스는 15~20g씩 5~8회에 걸쳐서 열분해하였다.

질소가스 또는 질소와 압축공기 비율 1:1로 조절된 것을 60 ml/min의 속도로 통과 시키면서 온도를 10분 동안에 실온에서 300°C로 올린 후 3시간 동안 평온하에서 분해하였다.

4. 기체크로마토그래프에 의한 성분의 분리 및 동정. 기체크로마토그래프는 Varian Aerograph 2800을 사용하였고 운반기체는 N₂, 검출기는 FID를 사용하였다. 칼럼은 안지름 3mm, 길이 2m의 stainless 칼럼을 사용하였고 칼럼 충전 물질로서는 SE-30와 Porapak Q를 비교해본 결과 Porapak Q가 월등히 양호하여 Porapak Q를 사용하였다.

칼럼온도는 120~200°C, 2°C/min의 온도 프로그램밍을 하여 액체 성분을 분리하였고 시린지반응에 있어서 증기는 150°C에서 분리하였다.

칼럼내의 머무는 시간에 의해 성분을 동정하기 위해 표준시약으로 methanol, ethanol, isopropanol, *n*-propanol, butanol 등의 알코올류와 formaldehyde, acetaldehyde 등의 알데히드류, ketone으로서 acetone, 유기산으로서 formic

acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid 등을 사용하였다.

새로운 작용기 분석방법으로서 시린지반응(syringe reaction)은 Hoff and Feit⁷가 개발한 방법을 사용하였다.

드라이아이스-아세톤 포집에서 얻은 휘발성 액체를 septum이 달린 마개로 막은 후 실온에 방치하여 포화증기가 되도록하고 2 ml 피하주사용 주사기로 액체위의 포화증기를 일정량 취하였다. 주사기 내벽에 미리 반응시약을 곁고루 묻힌 후 시료 용기로 부터 취한 증기가 반응하도록 3~5분간 방치한 다음 injection pot에 주입하였다.

실험결과 및 고찰

1. 분해 생성물의 포집량. 셀룰로오스질 유기고형폐물로서 펄프공장의 소나무목피와 제재소의 라왕재톱밥, 순수한 셀룰로오스로서 거름종이를 300°C 질소기류하에서 열분해한 결과 각 시료에 대한 분해 생성물의 포집량은 Table 1과 같다. 여기서 목피의 경우만은 산소존재하에서 분해생성물의 양을 조사하기 위하여 질소와 공기의 비율 1:1로 하여 별도로 분해하였다.

첫째 포집기에서는 공기냉각기에 의해서 응축된 물질로서 흙갈색 타르 성분과 갈색 수용성 물질 및 물이 포집되었고 드라이아이스-아세톤 냉각에 의해서 휘발성 연노랑 액체가 포집되었다. 여기서 열분해 후 반응기에 남아있는 탄화된 물질을 탄화찌꺼기로 하고 시료량에서 탄화찌꺼기와 냉각장치에 의해서 포집된 물질의 양을 감한것을 비응축성 가스로 하였다.

표에서 볼 수 있는 바와 같이 300°C정도 온도에서의 분해생성물은 대부분이 탄화찌꺼기 타르 성분 비응축성 가스이고 다음으로 소량의 휘발성 유기화합물과 극소량의 수용성 액체가 생성된다는 것을 알 수 있다. 이들 물질중에서도 목피의 분해가 가장 더디어 탄화된 고형찌꺼기의 생성 비율이 톱밥이나 셀룰로오스에 비해서 월등히 높았다. 타르성분에 있어서는 목피와 톱밥의 경우에 비해 셀룰로오스에 있어서 그 생성비율

Table 1. Percentages and amounts of pyrolytic products.

Sample	N ₂ /Air ratio	Total Wt. of sample(g)	Tar(g)	Aqueous liquid(g)	Volatile liquid(g)	Carbonized residue(g)	Noncondensable gas(g)
Bark	1:0	400 (100)	91.65 (22.9)	0.25 (0.06)	5.71 (1.43)	263.07 (65.77)	39.32 (9.84)
	1:1	250 (100)	40.02 (16.01)	0.05 (0.02)	0.24 (0.10)	170.56 (68.22)	39.13 (15.65)
Sawdust	1:0	240 (100)	71.01 (29.59)	0.29 (0.12)	1.73 (0.72)	118.88 (49.53)	48.09 (20.04)
	1:0	147 (100)	19.66 (13.35)	0.01 (0.01)	0.35 (0.24)	64.79 (43.99)	62.49 (42.41)

() : %

이 현저히 낮았고 휘발성 액체의 양은 목피에서 가장 그 생성 비율이 높았다.

비응축성 가스에 있어서도 그 생성비율이 목피에 비해서 톱밥의 경우가 약 2배 가량 높은 경향이고 셀룰로오스의 경우는 톱밥의 2배 가량이나 높은 값을 보였다. 이 사실로부터 조성이 간단한 순수한 셀룰로오스가 xylan, lignin 등을 함유한 조성이 복잡한 물질에 있어서 보다 쉽게 저분자 기체로 변화됨을 알 수 있다. 또한 목피의 경우 질소와 공기의 비율 1:1로 하였을 경우에는 질소기류만을 통과하였을 경우 보다 이들 포집기에 포집되는 비율이 현저히 낮았고 비응축성 가스의 부분이 크게 증가된 것을 볼 수가 있는데 이것은 산소의 존재가 저 분자량 기체로의 변환을 촉진하기 때문으로 보인다.

여기서 타르 포집기에 포집된 물질은 물이 약 80% 정도로서 그 대부분을 차지하고 있었는데 시료는 이미 105°C에서 충분히 건조한 것이기 때문에 여기에서 포집된 물은 물리적 흡착수가 아니고 이들 물질의 분해시 탈수반응에 의해서 생성된 것이 분명하다. Tang & Bacon⁸에 의하면 셀룰로오스를 열분해 할 때 100°C까지는 물리적 흡착수가 떨어져 나오고 150~240°C에서는 glucose 단위에 붙어 있는 hydroxyl기가 탈수반응에 의해서 제거되어 240°C 이상에서는 C-O-C glucoside 결합의 절단이 일어나면서 H₂O가 생성된다는 것을 보고 하였다. 따라서 첫째 포집기에 포집된 H₂O는 glucose 단위 내의 hydroxyl기나 glucoside 결합의 절단과 함

계 일어나는 탈수반응에 의해 생성되는 것으로 볼 수 있다. Shafizadeh and Lai⁹에 의하면 갈색 또는 흙갈색을 띠고 있는 타르성분은 glucoside 결합이 열분해시 균형분해반응(homolytic reaction)에 의하여 자유라디칼이 생성된다고 하였으며 이 자유라디칼은 transglycosylation 메커니즘에 의해서 계속적인 분해를 일으키고 또 이 자유라디칼은 상당히 오랜 동안 존속하면서 유리 hydroxyl기와 작용하여 anhydro sugar를 형성함으로써 1,2-, 1,4- 또는 1,6-anhydro-β-D-glucopyranose 또는 -furanose가 되고 그중에서 가장 안정한 형태인 1,6-anhydro sugar로 전환되어 levoglucosan이 주생성물을 이루고 있다고 한다.

둘째 포집기에서 포집되는 물질은 그 양이 극히 적은 것으로 보아 공기냉각에 의해서 실온에서 포집될 수 있는 것은 거의 타르와 함께 포집되는 것을 알 수 있다. 드라이아이스-아세톤 냉각에 의해서 응축된 물질은 연한 황색 물질로서 여러가지 휘발성 유기화합물들이 포집된 것으로 그 양은 많지는 않았으나 유용한 저분자 유기화합물들이 함유되어 있으리라고 추측하였다. 따라서 이들 성분은 기체크로마토그래프에 의해 분리가 용이할 것으로 보았고 본 실험에서는 이들 성분의 분리와 동정을 주로 검토하였다.

2. 기체크로마토그래프에 의한 성분의 분리 및 동정. 예비실험을 통하여 칼럼충진물로서 25% SE-30의 Porapak Q를 사용하여 이 휘발

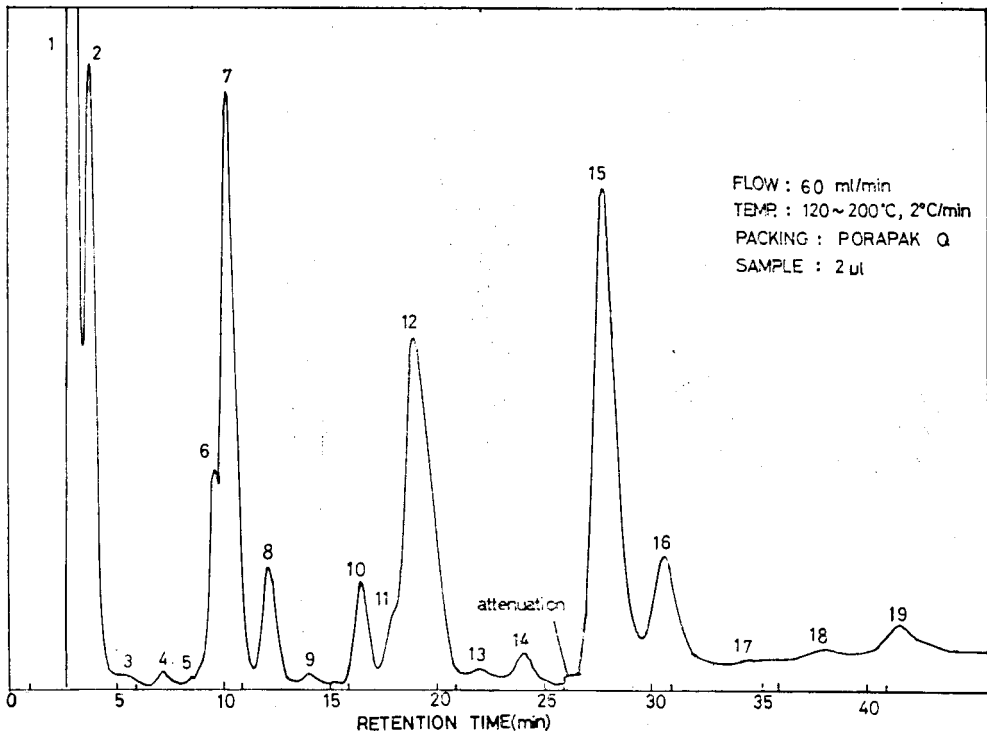


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile liquids obtained from bark pyrolysis under nitrogen current.

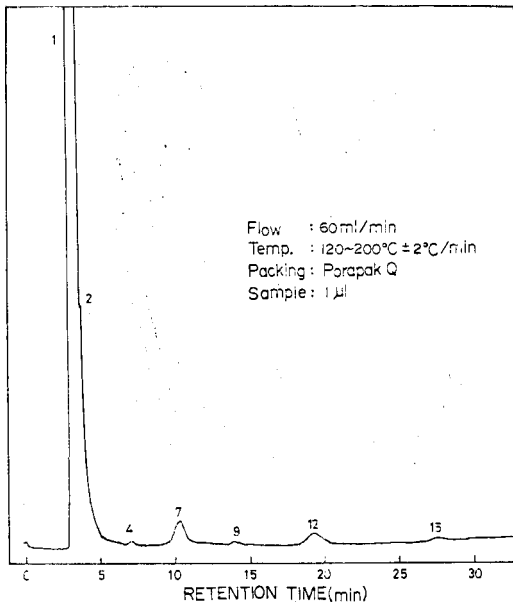


Fig. 3. Gas chromatogram of volatile liquids obtained from bark pyrolysis under mixed current of nitrogen and air.

성액체 성분을 분리해 본 결과 Porapak Q에 의해서 월등히 잘 분리되었으므로 Porapak Q를 충전물질로 사용하였으며 온도는 120~200°C 사이에서 2°C/min 온도프로그래밍으로 분리하는 것이 잘 분리되었으므로 이 조건에서 분리하였다.

Fig. 2는 질소기류 하에서 목피 열분해시 얻어지는 휘발성 액체의 기체크로마토그램으로서 대략 19개의 성분으로 분리되었다. 또 질소와 공기의 1:1 혼합기류하에서 얻어진 휘발성 액체의 기체크로마토그램은 Fig. 3과 같다. 여기서 피이크의 번호는 Fig. 2의 피이크번호를 기준으로 해서 머무는 시간이 같은 것은 같은 번호를 붙였다.

우선 이 두그림에서 분리물질의 전반적인 피이크의 수를 비교하여 보면 공기가 혼합되었을 때는 생성되는 성분의 수가 크게 줄어든다는 것을 알 수 있다. 또 칼럼내에서 머무는 시간 (retention time)이 큰 분자량이 큰 물질의 부분이 현저하게 줄어드는 것을 발견할 수가 있다.

이는 또한 분해생성물의 포집량(Table 1)에 있어서도 분자량이 큰 타르 성분의 양이 현저히 줄어들고 비용축성 가스의 양이 증가하는 것으로서도 입증되고 있다.

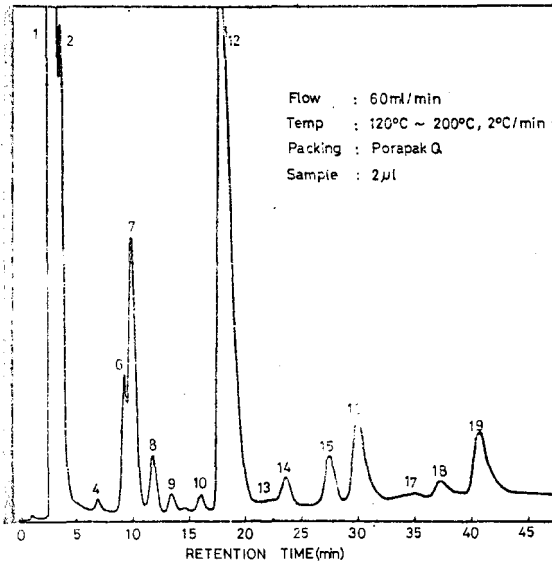


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile liquids obtained from sawdust pyrolysis under nitrogen current.

Fig. 4와 5는 각각 톱밥과 셀룰로오스를 질소기류하에서 열분해하였을 때 얻어진 휘발성 액체의 기체크로마토그램이다.

여기서 보면 톱밥의 경우는 분리된 물질의 상대적 비율만이 다를 뿐이지 분리된 물질의 수가 정확히 같고 각 물질의 머무는 시간도 또한 정확히 같은 것을 볼 수 있다.

셀룰로오스에 있어서도 목피나 톱밥에 있어서 적었던 피이크가 너무 미약하여 일부 나타나지 않을 정도로 되었을 뿐 거의 같은 수의 피이크가 나타나는 것을 볼 수가 있었고 역시 생성물질의 상대적 양의 차이만이 있는 것 같다. 따라서 셀룰로오스질 물질을 300°C 정도에서 열분해할 경우라면 저분자물질의 생성마카니즘에 있어서는 셀룰로오스와 거의 같은 것으로 볼 수가 있다. Shafizadeh 등¹⁰에 의하면 DTA로 셀룰로오스의 thermogram을 조사한 결과 300°C에서 분해가 시작하여 350°C에서 급속히 분해가 진행하고 xylan의 경우는 200°C에서 분해가 시작하여 250°C에서 급속히 분해되고 lignin의 경우는 200°C에서 분해가 시작하여 천천히 은

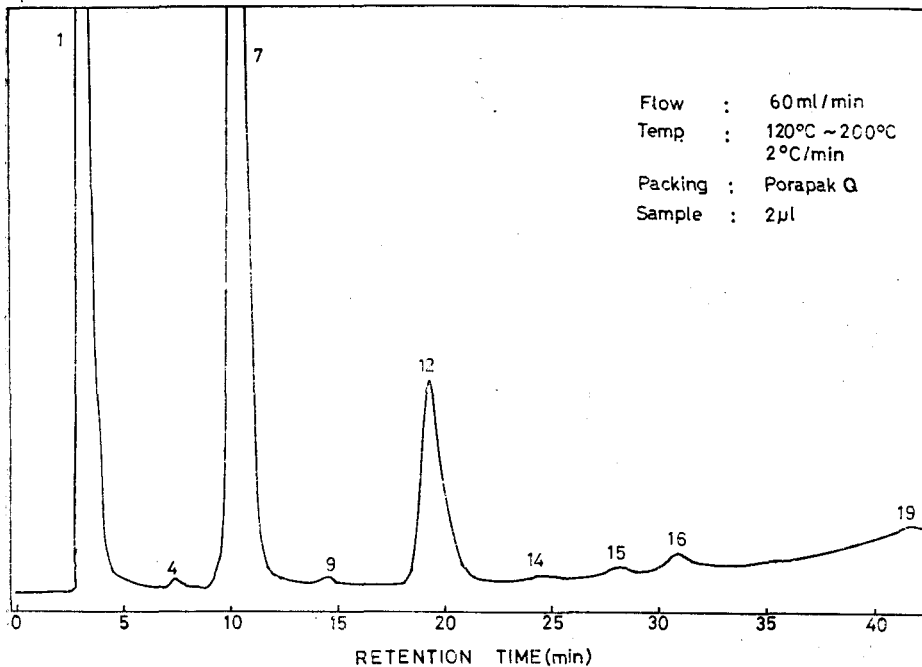


Fig. 5. Gas chromatogram of volatile liquids obtained from cellulose pyrolysis under nitrogen current.

Table 2. Retention times of standard liquids in Porapak Q column(min).

Standard reagents	Column temperatures	
	150°C	120~200°C/min
Methanol	1.5	3.0
Ethanol	2.7	6.5
Isopropanol	4.7	11.0
n-Propanol	7.0	14.3
Butanol	19.3	25.5
Formaldehyde	1.6	3.1
Acetaldehyde	21.0	18.0
Acetone	5.2	9.5
Acetic acid	5.0	11.7
Propionic acid	12.0	29.5
Butyric acid	51.5	40.0

도가 상승함에 따라 증가한다고 하였다. 따라서 본 실험에서 태한 300°C의 온도에서는 이들 모든 성분들의 분해 산물이라고 볼 수 있고 이러한 다양한 성분들로 부터의 저분자 분해 물질의 생성은 거의 같다는 사실을 알 수 있다.

이와 같이 분리된 성분들을 동정하기 위하여 기대되는 산소화합물로서 alcohol 류, aldehyde 류, ketone 류, 유기산류등의 표준물질을 가지고 150°C와 120~200°C, 2°C/min의 온도프로그램에 의해 그 머무는 시간을 조사한 결과 Table 2와 같다.

이 표준물질의 머무는 시간과 분리된 성분의 머무는 시간과를 비교하여 본 결과 피이크 1은 methanol, 2는 formaldehyde, 7은 acetone, 11은 acetaldehyde, 12는 acetic acid와 같았다.

피이크의 상대적 크기로 보아서 톱밥과 목피의 경우를 비교하여 보면 톱밥의 경우는 acetone과 성분 15가 특별히 많은 것을 볼 수 있다. 질소와 공기의 혼합 기류하에서 목피를 열분해하였을 때는 methanol 성분이 대부분이었다.

셀룰로오스의 경우는 유독히 아세트톤의 생성량이 많은 경향을 볼 수가 있다. 이와 같이 물질에 따라서 어떤 성분의 상대적 양이 달라지는 이유는 시료물질의 구성성분의 차이에 기인한 것으로 생각되나 열분해시 이들의 생성 메커니즘에 대한 것이 정확히 구명되어야만 이 사실을 추리

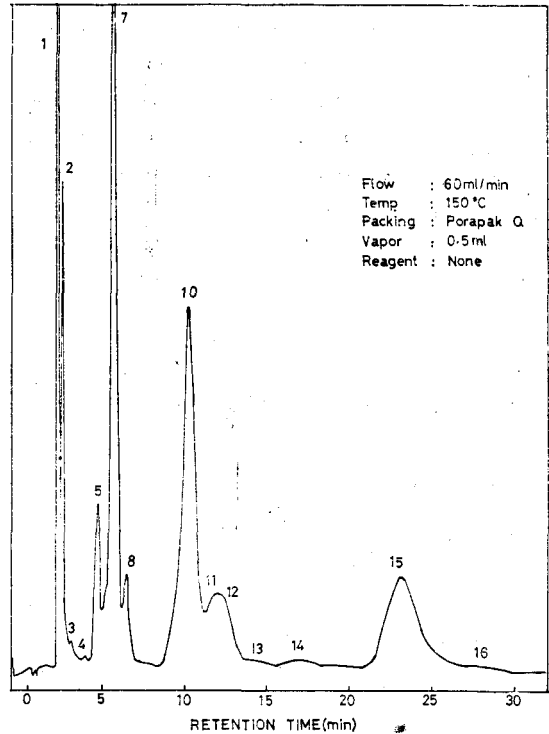


Fig. 6. Gas chromatogram of saturated vapor of volatile liquids from bark.

할 수 있을 것으로 본다. 시린지반응(syringe reaction)에 의한 작용기 동정으로 머무는 시간에 의해서 일차적으로 동정된 물질을 확인하고자 하였는데 이때 사용한 물질은 목피의 열분해시 얻어지는 휘발성 액체이었다.

Fig. 6은 포화증기 0.5 ml를 주입하여 150°C 등온에서 얻은 크로마토그램이다. 특히 여기서 시린지반응의 감도를 높이기 위하여 FID의 감도를 높였는데 이때 온도 프로그래밍을 하면 base line의 drift가 일어났으므로 이것을 막기 위하여 150°C 등온 조건으로 하여 안정한 기체 크로마토그램을 얻었다.

Fig. 9에서 얻어진 피이크는 용액을 주입하여 얻은 Fig. 2에서와 거의 같은 크로마토그램을 얻을 수 있었는데 단지 16이상에서는 피이크의 강도가 너무 미약하였으므로 16가지만을 검토하였다.

먼저 alcohol 류를 확인하기 위하여 포화증기를 acetic anhydride로 반응시켜 acetate ester를

만들었고 이 반응에서 부수적으로 생성된 acetic acid는 NaHCO_3 로 제거하였다(Fig. 7).

그림에서 보면 피이크 1이 현저히 줄어들고 피이크 7 다음에 새로운 피이크가 크게 나타났다. 이것을 표준시약으로 조사해 본 결과 methyl acetate임이 확인되었다.

따라서 피이크 1은 methanol이 틀림없다는 것을 알 수 있었다.

다음으로 피이크 10도 현저히 줄어들었는데 이에 대응하는 ester의 피이크를 확인할 수 없었다. 피이크 5와 15도 약간 줄어들었으나 마찬가지로 대응하는 ester의 피이크는 확인되지 않았다.

Fig. 8은 포화증기를 hydroxylamine과 반응하여 얻은 크로마토그램이다.

여기서는 aldehyde, ketone 등이 hydroxylamine과 반응하여 oxime을 생성함으로써 carbonyl 화합물이 제거된다.

그림에서 보면 피이크 2, 7, 11의 강도가 현

저히 줄어드는 것으로 보아 이들은 aldehyde나 ketone 화합물이라는 것을 알 수 있다. 이들 물질은 머무는 시간에 의한 1차 동정에서 피이크 2는 formaldehyde, 7은 acetone, 11은 acetaldehyde로 확인되었는데 이 시린지반응과 잘 일치하는 것으로 보아 이들 물질이 확실하다는 것을 알 수 있다. 여기서 피이크 4의 위치에 새로운 큰 피이크가 나타나는 것을 볼 수 있는데 그 피이크에 대해서는 확인할 수가 없었다.

Fig. 7에서 aldehyde의 피이크도 acetic anhydride와 반응하여 약간 감소되는 경향을 나타내어 피이크 5, 10, 15를 aldehyde로서 의심할 수가 있었는데 hydroxylamine과의 반응에서 전혀 그 피이크의 강도가 줄어들지 않은 것으로 보아 aldehyde로는 볼 수가 없다. 따라서 이들 물질은 분자내 hydroxyl기를 가지고 있는 물질로

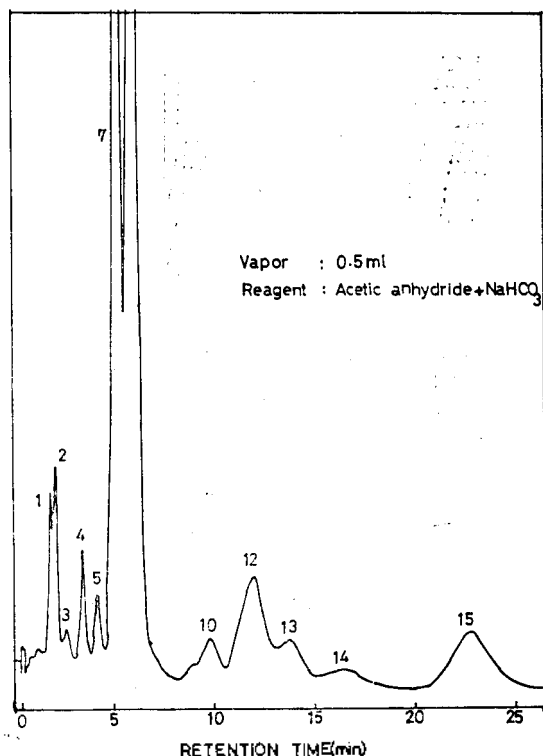


Fig. 7. Gas chromatogram of saturated vapor after syringe reaction with acetic anhydride and NaHCO_3 .

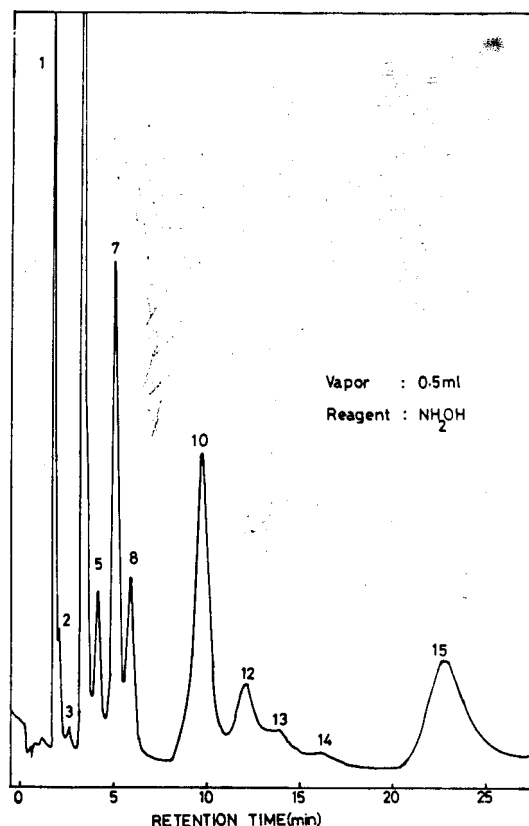


Fig. 8. Gas chromatogram of saturated vapor after syringe reaction with hydroxylamine.

볼 수 있었는데 대응하는 ester가 기체크로마토그램상에 분명히 나타나지 않아 확인할 수가 없었다.

Fig. 9는 $KMnO_4$ 포화용액으로 처리했을 때 얻어진 크로마토그램이다. 여기서 $KMnO_4$ 는 aldehyde를 산화시켜 acid를 만들고 일차 alcohol은 aldehyde로 만들며 2차 alcohol은 ketone을 형성한다. 그림에서 보면 피이크 1이 현저히 줄어들고 피이크 2의 formaldehyde가 크게 증가 되었음을 볼 수 있다. 이것은 methanol, formaldehyde로 변하였기 때문으로 보인다. 여기에는 나타나지 않았지만 증가의 양을 줄이면 methanol 피이크도 크게 감소될 뿐 아니라 formaldehyde의 피이크가 거의 제거되는 현상을 관찰할 수 있었다. 따라서 증기의 양이나 반응시

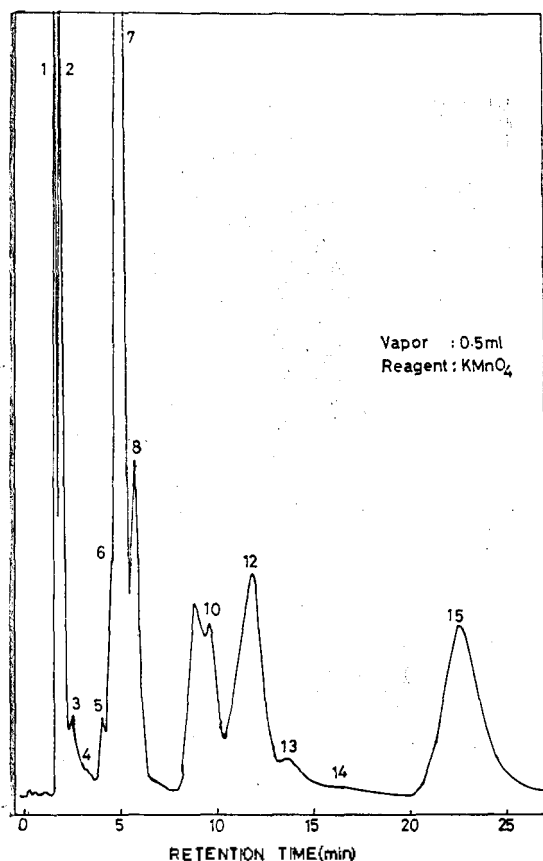


Fig. 9. Gas chromatogram of saturated vapor after syringe reaction with $KMnO_4$.

약의 양에 따라서 alcohol과 aldehyde가 공존할 때는 좀 복잡해진다는 것을 알 수 있다.

또 피이크 5, 10, 11이 크게 줄어드는 것을 관찰할 수가 있었다. 여기서 11번은 acetaldehyde로 일차적으로 동정된 것으로서 12의 acetic acid 피이크의 증가와 잘 부합된다고 볼 수 있다. 역시 피이크 5, 10도 일종의 alcohol로 보는 것이 합당할 것으로 생각된다.

유기산의 존재를 확인하기 위하여 $NaHCO_3$ 를 처리한 결과 Fig. 10과 같은 기체 크로마토그램을 얻었다.

여기서는 12의 acetic acid 피이크의 감소가 뚜렷하였고 그 외의 피이크에 대해서는 특별히 변화된 피이크를 찾아볼 수 없었다. Olefin, paraffin 방향족 탄화수소의 존재를 확인하기 위하여 7:3 H_2SO_4 를 처리한 결과 Fig. 11과 같다.

그림에서는 1, 5, 7, 8, 11, 15번 위치에서 약간의 피이크를 나타내고 있으나 이것은 표준물질들을 가지고 7:3 H_2SO_4 를 처리했을 경우

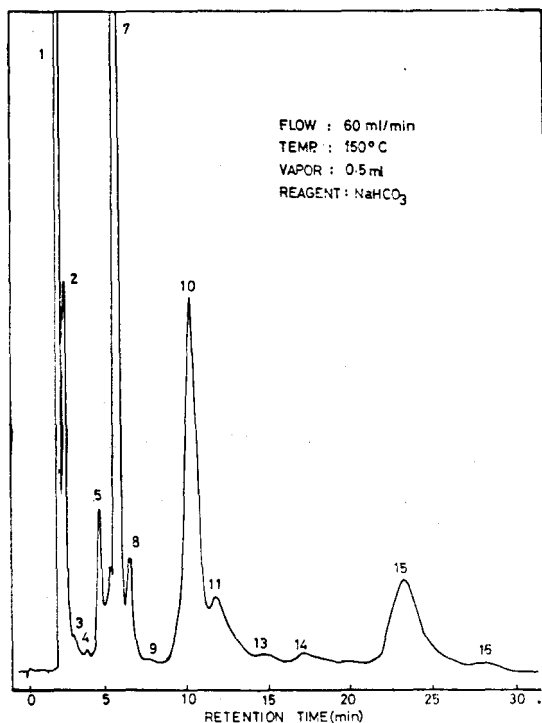


Fig. 10. Gas chromatogram of saturated vapor after syringe reaction with $NaHCO_3$.

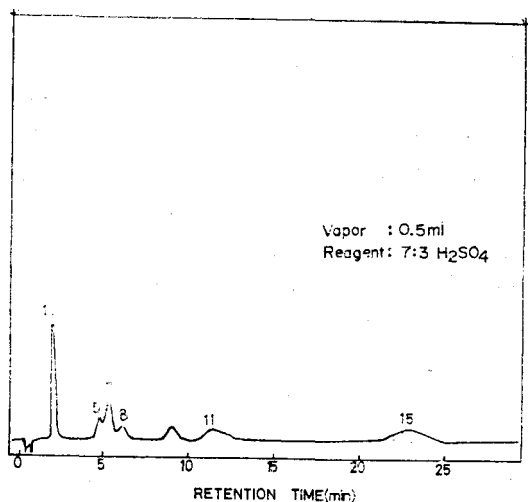


Fig. 11. Gas chromatogram of saturated vapor after syringe reaction with 7 : 3 H_2SO_4 .

에도 시약의 양에 따라서 모든 alcohol 이나 aldehyde가 완전히 제거되지 않고 약간의 흔적을 나타내는 현상이 관찰되었으므로 이것은 과연 일부의 olefin 이나 paraffin hydrocarbon 으로 보기는 어렵다. 설사 일부 olefin 이나 paraffin, 방향족 탄화수소가 있다하더라도 그 존재량은 극히 적은 양일 것이다.

지금까지의 시린지반응에 의한 작용기 동정 방법은 그 반응시약이 선택성일 때는 비교적 쉽게 확인할 수 있으나 $KMnO_4$ 의 경우처럼 여러 가지 화합물이 연속적인 반응이 일어날 때에는 상당히 복잡화 되어 확인하기가 어려웠다. 또 어떤 물질에서는 그 반응이 모호한 경우도 있었으나 alcohol 이나 acid 등에 있어서는 그 반응이 분명하여 확인하기가 쉽다는 것을 알 수 있다.

기체크로마토그램상에서 머무는 시간에만 의해서 어떤 물질을 동정하는 것보다는 시린지반응과 같은 간단한 방법으로 재확인하는 것이 이들 분리물질을 포집하여 여러가지 spectrum 분석에 의해 확인하는 것보다 편리한 잇점은 있으나 그반응이 극히 제한되어 있다는 결점이 있다.

본 연구에서 확인된 화합물은 주로 산소화 화합물로서 시료물질이 주로 CHO로 되어 있기 때문에 산소의 존재가 없더라도 화학결합의 균열

만으로도 쉽게 생성될 수 있었던 것으로 보인다. 셀룰로오스질 물질의 열분해시 저분자 화합물로의 전환 메커니즘에 대해서는 많은 연구^{9, 11-13}가 이루어져 있으나 아직 분명히 밝혀지지 않고 있는데 만일 이들 물질의 생성메커니즘이 정확히 밝혀지고 이것을 적당한 촉매나 조건으로서 유도하여 이들 저분자 물질의 생성량을 증대시킬 수 있다면 현재 원유나 석탄의 열분해에 의해 얻고 있는 화학공업 원료 물질의 생산도 가능할 것으로 생각된다.

결론

지금까지의 실험결과를 요약하여 보면 다음과 같다.

1. 셀룰로오스질 물질을 $30^\circ C$ 질소기류하에서 열분해할 경우 생성되는 대부분의 물질은 탄화된 고형찌꺼기 타르 성분 및 비응축성 가스로 소량의 수용액 액체와 여러가지 저분자 유기화합물의 혼합체인 휘발성 액체가 생성되었다. 그러나 질소와 공기의 혼합기류하에서 열분해할 경우에는 질소기류하에서 보다 타르성분이나 응축성 액체의 양이 적게되는 반면 비응축성 가스의 양이 현저히 증가되었다.

2. 질소기류하에서 열분해시 생성된 휘발성 액체는 시료물질의 종류에 상관없이 모두 다 같이 약 19종류의 성분으로 Porapak Q 칼럼 기체 크로마토그램상에서 분리되었고 다만 각성분의 상대적 양만이 차이를 나타내어 목피와 순수한 셀룰로오스의 경우는 acetone의 생성이 주로 많았고 톱밥의 경우는 acetic acid가 주로 많았다. methanol은 모든 물질에서 다같이 많은 양이 생성되었다. 그러나 질소와 산소의 혼합기류하에서 분해할 경우에는 6개의 성분만이 생성되었고 분자량이 적은 물질의 양이 상대적으로 증가하여 주로 methanol과 formaldehyde가 대부분이었다.

3. 이들 19개의 분리된 성분을 기체크로마토그래프의 머무는 시간과 시린지 반응에 의해서 동정해본 결과 주로 산소화합물인 methanol, formaldehyde, acetone, acetic acid, acetaldehyde 등의 5개의 성분이 확인되었다.

본 연구는 과학기술처 연구개발에 의하여 이루어진 것으로 이에 사의를 표하는 바이다.

인용문헌

1. D. A. Hoffman, Pyrolysis of solid municipal wastes, paper presented at Engineering Foundation Research Conference on Solid Waste Research and Development, 1967.
2. M. D. Schlesinger, W. S. Sanner, and D. E. Wolfson, Prolysis of waste materials from urban and rural sources, Proceedings of the Third Mineral Wastes Utilization Symposium, Chicago Illinois on March 14~16, 1972.
3. W. S. Sanner, C. Ortuglio, J. C. Walters and D. E. Wolfson, Conversion of municipal and industrial refuse into useful materials by pyrolysis, Bureau of Mines Report of Investigation 7128, U. S. Dept. Interior, 1970.
4. F. Shafizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, Symposium No. 28, 153 (1975).
5. F. Shafizadeh, C. McLntyre, H. Lundstrom and Y. L. Fu, *Proc. Montana Acad. Sci.*, 33, 65 (1973).
6. F. Shafizadeh and Y. L. Fu, *Carbohydr. Res.*, 29, 113 (1973).
7. J. E. Hoff and E. D. Feit, *Anal. Chem.*, 36, 1002 (1964).
8. M. M. Tang and R. Bacon, *Carbon*, 2, 211 (1964).
9. F. Shafizadeh and Y. Z. Lai, *J. Org. Chem.*, 37, 278 (1972).
10. F. Shafizadeh, *J. Polym. Sci.*, Part C, No. 36, 21 (1971).
11. J. B. Berkowitz-Mattuck and T. Noguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 709 (1963).
12. G. A. Byrne, D. Gardiner, and F. H. Holmes, *J. Appl. Chem.*, 16, 81 (1966).
13. K. Kato and H. Komorita, *Agr. Biol. Chem.*, 32(6), 715 (1968).