

## 목질계 Biomass의 변환 이용(Ⅱ)\*1

- 목질계 바이오매스로부터 solvolysis법에 의한 용해용 펄프의 제조 -

양재경\*2 · 임부국\*3 · 장준복\*4 · 이종윤\*3

## Conversion of Woody Biomass for Utilization(Ⅱ)\*1

- Preparation of Dissolving Pulp by Solvolysis  
from Woody Biomass -

Jae-Kyung Yang\*2 · Bu-Kug Lim\*3 · Jun-Pok Chang\*4 · Jong-Yoon Lee\*3

### ABSTRACT

This research was studied for dissolving pulp preparation as the raw material of viscose rayon from woody biomass by solvolysis pretreatment. In the change of pulp characteristic after solvolysis pretreatment, the following results were obtained.

In the case of solvolysis pretreatment, we have obtained pulp that high purity cellulose, and degree of polymerization was inclined to decrease less than 440 on the phosphoric acid as catalyst. Comparing phosphoric acid and formic acid as catalyst in the solvolysis pretreatment, using on formic acid catalyst is superior to phosphoric acid catalyst for making dissolving pulp.

**Keywords** : Dissolving pulp, viscose rayon, solvolysis pretreatment, degree of polymerization

### 1. 서론

인류의 역사와 더불어 섬유는 인간의 의식주 생활과 함께 밀접한 관계를 유지해왔으며, 옛날부터 섬유의 수출입이 동서문화교류에 지대한 영향을 미친만큼 섬유는 인류의 문화에 중대한 영향을 미쳤다. 한편, 자연으로부터 획득되고 있는 섬유는 그 특성과 재료가 한정되어 있기 때문에 섬유를 인공적으로 생산하기 위한 부단한 노력들

이 계속적으로 행해져 왔다. 현재 이러한 인조섬유의 원료로 목질계 셀룰로오스가 각광받고 있지만, 셀룰로오스의 구조적 특성으로 인하여 셀룰로오스의 용해가 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다. Turbak등(1980)의 보고에 따르면 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매는 인산, 메틸렌등 극히 한정되어 있는 것으로 알려져 있다.

레이온의 원료는 주로 목재가 사용되고 있으며, 레이온의 제조에 사용되는 용해용 펄프는 주로 아황산펄프화

\*1 접수 1997년 10월 1일 Received October 1, 1997

\*2 경북대학교 농업과학기술연구소 Institute of Agriculture Science & Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*3 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*4 중부대학교 Joongbu University, Kumsan 312-940, Korea

및 크라프트펄프화에 의해 제조된다(Lewin *et al.*, 1985). 그러나 이 공정은 여러 단계로 복잡하고 펄프화 후에 다시 표백 및 정제과정등을 거치기 때문에 많은 에너지가 소비되는등의 문제점을 가지고 있다.

유기용매 펄프화법 중 솔보리시스펄프화법은 기존 펄프화법의 대체공정으로 1930년대 말에 Aronovsky와 Gortner(1936)에 의해 최초로 개발이 시도되었으며, 1970년 전후에는 DMSO를 용제로 하는 연구가(Doucet, 1970), 1975년경에는 알코올-물, 페놀-물 혼합용제에 대한 연구가 있었고, 1970년대 말에는 각종 유기용제를 사용한 연구가 활발히 진행되었다(Nakano, 1984; Asoka *et al.*, 1984). 일반적으로 유기용매를 사용한 펄프화법은 기존의 펄프화법에 비하여 에너지 절약, 탈공해, 수율증가에 의한 자원절약, 시설비 절감, 부산물의 효과적 이용 등 많은 장점을 보유하고 있다.

본 연구는 기존 공업적 레이온 생산 공정의 복잡성과 유해약품의 과다 사용으로 인한 환경오염문제를 해결하고자, 솔보리시스펄프화법을 응용하여 신갈나무와 소나무를 시료로 용해용 펄프 제조 및 레이온 원료로서의 사용가능성을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

경북대학교 농과대학 부속연습림(경북 청송군 현동면 소재)에서 소나무(*Pinus densiflora*)와 신갈나무(*Quercus mongolica*)를 선별하여 박피 제제한 다음 치퍼로 2×2×0.3cm 크기의 칩을 조제하여 공시재료로 사용하였다.

### 2.2 공시재료의 성분분석

공시재료의 조성분 분석은 TAPPI법과 JIS법에 준하여 냉수추출, 온수추출, 알코올·벤젠추출, 1% 알카리추출, 리그닌 함량측정, 회분 정량을 행하였고, 탄수화물 분석은 alditol-acetate법(Bochardt *et al.*, 1970)을 사용하여 G. L. C. 로 분석하였다.

### 2.3 공시재료의 전처리 및 화학적 성상 분석

공시재료의 전처리는 솔보리시스법으로 하였으며, 이후 이들 시료의 화학적 성상 변화를 조사하였다.

#### 2.3.1 솔보리시스법에 의한 전처리

공시재료 2g을 50ml 용량의 스테인레스 스틸 볼베에 넣고 일정량의 m-크레졸용제에 인산 또는 개미산을 촉매로 하여 증해하였다. 이때 전처리 조건은 표 1과 같다.

증해가 끝난후 볼베를 냉각시키고, 반응잔사는 2(13 글

Table 1. Cooking condition

Cresol : Water (v/v)	7 : 3
Liquor ratio	7
Cooking temperature (°C)	190, 200
Cooking time (min.)	60, 90
Catalyst	0.1~0.5% Phosphoric acid, 0.1~1.0% Formic acid

래스필터로 여과, 해리한 후, 아세톤과 증류수로 반복, 충분히 세척·건조하였다. 또한 잔사의 수율은 최초 시료의 전건 중량을 기준으로 하여 반응후 잔사의 전건중량의 비율로 표시하였다.

#### 2.3.2 전처리된 시료의 화학적 성상 분석

전처리된 시료의 화학적 성상분석은 리그닌함량, 탄수화물 조성분석, α-셀룰로오스함량(이 등, 1993) 및 중합도를 측정하였으며, 중합도 측정은 동암모니아 용액을 용매로 하여 셀룰로오스를 용해한 후 Ostwald형 점도계를 이용하여 용매와 셀룰로오스의 점도차로 계산 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 공시재료의 조성 분석

표 2 및 표 3은 본 연구에 사용된 공시재료의 화학적 조성분석 및 탄수화물 분석 결과를 나타낸 것이다.

추출물 함량의 경우 신갈나무가 소나무보다 높게 나타났으며, 이것은 활엽수인 신갈나무가 침엽수인 소나무보다 유지, 밀납, 탄닌등의 추출성분을 많이 함유하고 있기 때문으로 사료된다. 리그닌 함량은 소나무 30.7%, 신갈나무 23.0%로 약 7% 가량의 차이를 나타내었으며, 이상의 결과로 미루어 볼 때 기존의 온대산재 분석 결과와 비슷한 경향을 나타내었다(이 등, 1984·1986).

표 3의 결과에서 소나무는 신갈나무 보다 만노스잔기의 함량비가, 신갈나무는 소나무보다 자이로스잔기의 함

Table 2. Chemical composition of pine and oak wood.

Contents	Wood species	
	<i>Pinus densiflora</i>	<i>Quercus mongolica</i>
Extractives(%)		
Cold water	1.2	2.1
Hot water	3.4	4.7
Ethanol · benzene	4.1	2.6
1% NaOH	14.4	24.2
Klason lignin(%)	30.7	23.0
Ash(%)	0.2	0.6

**Table 3.** Sugar composition of pine and oak wood.

Species	Sugar composition (%)					
	Rham.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.
<i>Pinus densiflora</i>	T	4.1	14.2	16.7	T	65.0
<i>Quercus mongolica</i>	T	2.2	29.8	1.6	1.2	64.6

Notes : T - Trace, below 0.1%

량이 높았다. 이러한 이유는 소나무에는 글루코만난이 다량으로 존재하고 신갈나무에서는 4-O-메틸글루루로노 자이란이 다량 존재하는 것에 기인한다고 생각되며, 이상의 결과로 미루어 볼 때 기존의 온대산재 탄수화물 분석결과와 비슷한 경향을 나타내었다.

**3. 2 전처리된 시료의 수율과 리그닌함량의 변화**

그림 1과 2는 공시재료와 물-크레졸 혼합용제를 스테인레스 스틸 볼베에 넣고 증해온도, 증해시간, 촉매제의 종류 및 농도를 시료별로 각각 변화시켜 전처리한 후, 반응잔사의 수율과 리그닌함량의 변화를 나타낸 것이다.

증해온도와 촉매제의 처리조건을 고정하고 증해시간을 60분, 90분으로 각각 처리한 후, 반응잔사의 수율은 60분 처리한 시료에 비해 90분 처리한 시료의 수율이 약 3~4%정도 감소하는 경향이 나타났으며, 리그닌함량은 2~4%정도 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 소나무재

에 비해 신갈나무재가 같은 전처리조건하에서 수율은 다소 낮게 나타나지만, 대부분 전처리 후 반응잔사의 잔존 리그닌함량이 2%미만으로 나타나 용해용액으로 사용하기에는 신갈나무재가 소나무재에 비해 우수할 것으로 판단된다. 한편 증해시간과 촉매제의 처리조건을 고정하고 증해온도를 각각 190℃와 200℃로 변화시켜 처리한 시료의 수율과 리그닌함량을 비교해 볼 때 솔보리시스전처리시 증해시간에 대한 변화보다는 증해온도에 따른 변화가 수율 및 리그닌함량에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

촉매제의 종류에 따른 영향을 비교한 결과 인산 촉매제의 경우가 개미산 촉매제에 비해 탈리그닌 효과가 더 우수하지만, 수율이 개미산 촉매에 비해 급격하게 저하되었으며, 이것은 리그닌의 용출과 함께 탄수화물의 분해도 촉진되어 수율이 크게 저하되는 것으로 생각된다.

일반적으로 용해용액의 경우 잔존 리그닌 함량이 2% 미만이인 것을 감안한다면 인산촉매를 사용하는 것이 개미산 촉매를 사용하는 것보다 유리할 것으로 판단되지만, 탄수화물의 분해가 과다하게 일어날 가능성이 있으므로 적절한 처리 조건의 검토가 요구된다.

**3. 3 전처리된 시료의 화학적 성상변화**

표 4와 5는 그림 1과 2에서 수율과 잔존 리그닌함량을 고려하여 비스코스레이온의 제조가 가능할 것으로 판단

**Table 4.** Degree of polymerization,  $\alpha$ -cellulose content, sugar composition of solvolysis pine and oak chip with phosphoric acid as catalyst.

Species	Cooking condition*		DP	$\alpha$ -cellulose (%)	Sugar composition (%)		
	Time (min.)	Temp.( °C)			Xyl.	Man.	Glu.
<i>Quercus mongolica</i>	60	190	402.4	92.8	8.9	1.9	89.2
	90	190	233.6	92.4	7.4	1.7	90.9
<i>Pinus densiflora</i>	60	190	440.8	91.5	6.3	7.7	86.0
	90	190	324.9	91.0	5.6	4.7	89.7

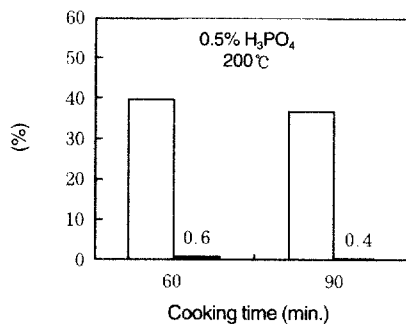
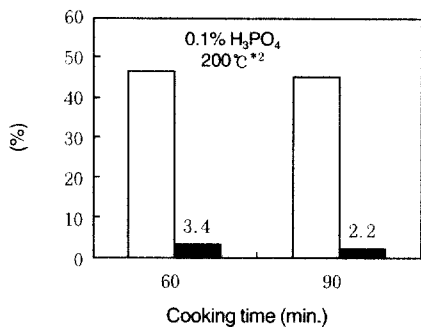
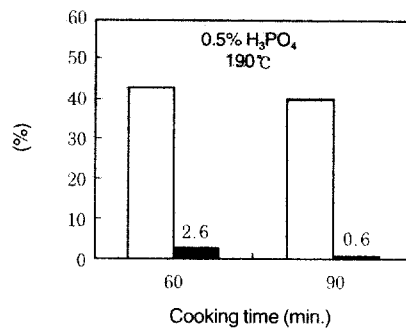
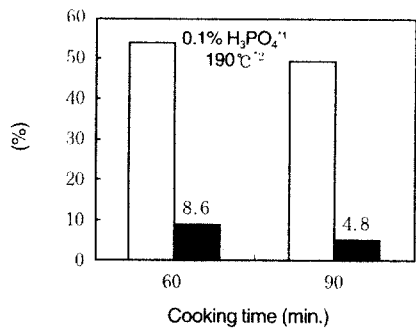
Note : \* Phosphoric acid concentration(%) : 0.5% for oak and pine wood.

**Table 5.** Degree of polymerization,  $\alpha$ -cellulose content, sugar composition of solvolysis pine and oak chip with formic acid as catalyst.

Species	Cooking condition*		DP	$\alpha$ -cellulose (%)	Sugar composition (%)		
	Time (min.)	Temp.( °C)			Xyl.	Man.	Glu.
<i>Quercus mongolica</i>	60	200	907.9	94.3	3.3	1.0	95.5
	90	200	692.6	94.1	1.7	0.6	97.7
<i>Pinus densiflora</i>	90	200	881.0	92.0	3.2	2.6	94.0
	60	200	1105.9	91.6	4.1	3.0	92.9

Note ; Formic acid concentration(%) : 0.5% for oak and pine wood.

Pine



Oak

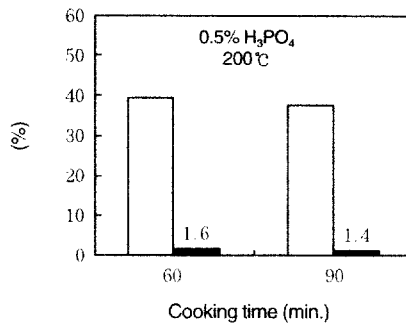
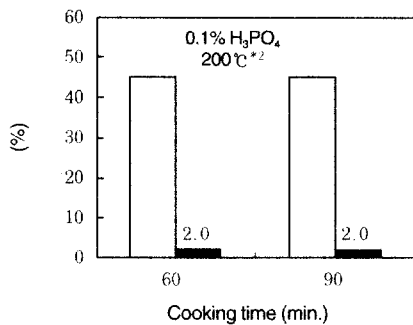
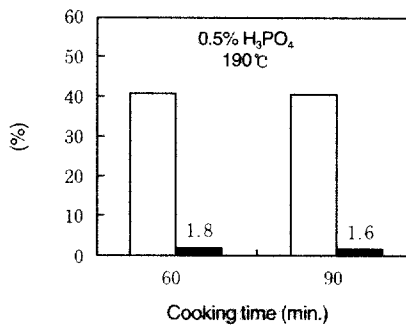
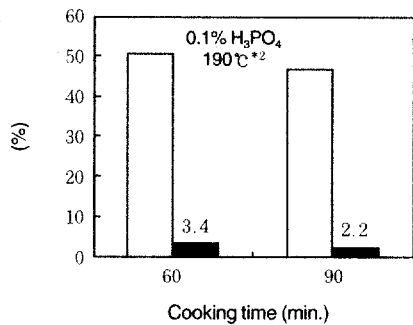
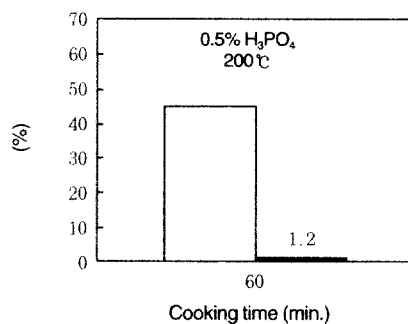
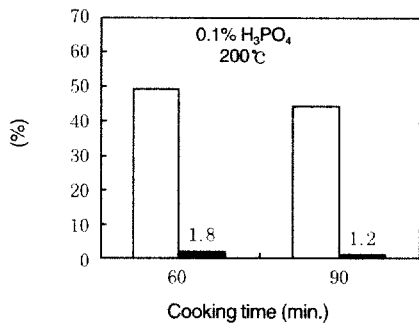
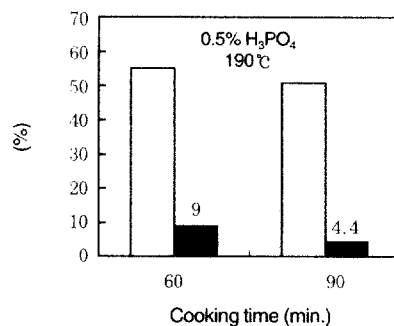
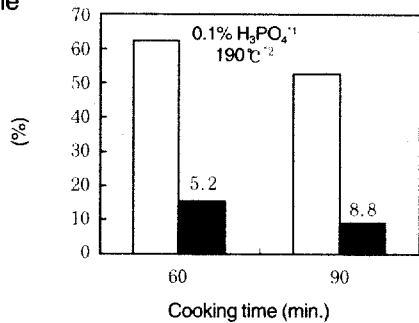


Fig. 1. Changes of yield and lignin content on the solvolysis pulp with phosphoric acid as catalyst.

Notes ; <sup>1</sup> Catalyst, <sup>2</sup> Cooking temperature(°C), □ : Yield, ■ : Lignin content.

Pine



Oak

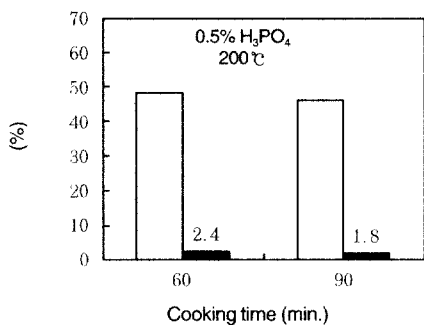
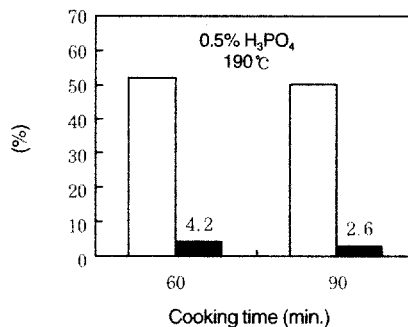
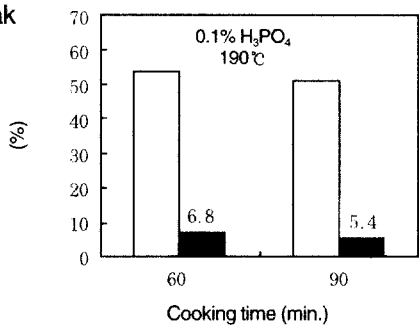


Fig. 2. Changes of yield and lignin content on the solvolysis pulp with formic acid as catalyst.

Notes ; <sup>1</sup> Catalyst, <sup>2</sup> Cooking temperature(°C), □ : Yield, ■ : Lignin content.

되는 반응잔사들의 중합도,  $\alpha$ -셀룰로오스 함량, 탄수화물 분석 결과를 나타낸 것이다.

일반적으로 용해용펄프는 잔존 리그닌함량이 2% 이하이고 셀룰로오스의 순도가 90% 이상이며, 중합도가 600~800 정도로 알려져 있다. 표 4와 5의 결과에서와 같이 전체적으로 소나무재가 신갈나무재에 비해서 중합도가 다소 높게 나타남을 확인할 수가 있었고, 셀룰로오스의 순도는 모든 시료가 90% 이상으로 나타나 고순도의 셀룰로오스를 얻을 수 있었다. 한편 표 4와 5의 결과를 비교해 볼 때 인산을 촉매로 사용한 솔보리시스 전처리가 개미산을 촉매로 사용한 솔보리시스 전처리에 비해 탄수화물의 분해정도가 과다하게 일어났기 때문에 중합도가 전체적으로 낮게 나타났으며, 그림 1과 2의 결과를 고려해 볼 때 잔존 리그닌함량이 낮은 전처리조건의 시료가 중합도가 낮게 나타남을 알 수가 있었다. 이것은 촉매제로 사용된 인산이 개미산에 비해 더 강산이므로 전처리과정 동안 리그닌 용출과 함께 탄수화물의 분해도 함께 진행되기 때문으로 생각되고, 같은 전처리 조건에서도 수중에 따라 중합도가 상이하게 나타나는 경향이 있었다.

한편 탄수화물의 분석 결과에서 글루코스의 비율이 90% 이상으로 나타난 것은 탄수화물의 상대적인 비율을 나타냈기 때문이며, 탄수화물은 절대량은 전체적으로 감소하였다. 이것은 솔보리시스 전처리시 전처리과정 동안 탄수화물의 분해가 일어나고 특히 헤미셀룰로오스계 탄수화물이 다량 용출됨을 알 수가 있었다.

따라서 위에서 언급한 바와 같이 본 연구결과에서 용해용펄프로의 사용이 가장 적절한 솔보리시스 전처리 조건은 개미산을 촉매로하여 증해시간 90분, 증해온도 200℃의 전처리 조건이 최적의 조건으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 목재로부터 솔보리시스 펄프화법에 의한 용해용 펄프의 사용가능성을 검토하기 위하여 그 목적이며, 본 연구의 수행으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

솔보리시스 전처리시 반응잔사의 잔존 리그닌 함량변화는 증해시간보다는 증해온도에 의해 더 큰 영향을 받았으며, 촉매제의 종류에 따른 비교에서 개미산보다 인산 촉매의 경우가 탈리그닌처리에 더 효과적인 영향을 미치는 것으로 판명되었다. 솔보리시스 전처리에 의한 반응잔사의 성장변화를 검토한 결과 개미산을 촉매로 사용한

경우는 잔존 리그닌함량이 다소 높지만 중합도 조절이 가능하였다. 한편 소나무재와 신갈나무재의 두 시료를 비교해 볼 때 두 수종 모두 90% 이상의 고순도 셀룰로오스를 얻을 수 있었지만 소나무의 경우 중합도는 신갈나무에 비해 다소 높게 나타나는 경향이 있었다. 이것은 전처리과정 동안 잔존 리그닌함량이 낮은 신갈나무가 리그닌의 용출과 함께 탄수화물의 분해가 소나무에 비해 많이 일어났기 때문으로 생각된다. 따라서 본 연구 수행 결과 중 솔보리시스 전처리에 의해 용해용펄프를 생산하고자 할 때 최적의 전처리 조건은 개미산을 촉매로하여 증해시간 90분, 증해온도 200℃의 전처리 조건이 최적의 조건으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. Aronovsky, S. Z., and R. A. Gortner. 1936. The working process IX, Pulping wood with alcohol and other organic reagents. *Ind. Eng. Chem.* 28(11) : 1270~1276
2. Asaoka, H., and T. Aoyagi. 1984. Solvolysis pulping as a future technology. *Mokuzai Gakkaishi* 38(1) : 78~87
3. Bochart, L. G., and C. V. Piper. 1970. A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetate. *Tappi* 53(2) : 257~260
4. Doucet, J. 1970. Organosolv pulping. *Holzforchung* 24(5) : 163
5. Lewin, M., and E. M. Pearce 1985. Fiber chemistry: Dekker. New York : 915~936
6. Nakano, J. 1984. Organosolv pulping with aqueous alcohol. *SEN-I Gakkaishi* 40(6) : 214~220
7. Turbak, A. F., R. B. Hammer, R. E. Davies, and H. L. Hergert, 1980. Cellulose solvent, *Chemtech* : 551
8. 이종윤, 김영찬, 도금현, 조남석. 1984. 한국산소나무류의 헤미셀룰로오스에 관한 연구. *한국펄프·종이공학회* 16(2) : 3~9
9. 이종윤, 박상진, 조남석, 조병목. 1993. 목재과학실험서. 광일문화사. 서울 : 558~559
10. 이종윤, 임태진. 1986. 참나무류의 헤미셀룰로오스중자이판. *한국펄프·종이공학회* 18(1) : 3~13