

소나무 수피 페놀-유기설폰산 액화에 의하여 제조된 액화물의 특성¹

문성필² · 로경란³ · 이종문⁴

Characterization of Liquefied Pine Bark Prepared from Phenol-Organic Sulfonic Acids Liquefaction¹

Sung Phil Mun², Jing Lan Lu³ and John Moon Rhee⁴

요 약

소나무 수피를 유기 설폰산 촉매존재 하에서 페놀액화하고 얻어진 액화물에 대한 특성을 검토하였다. 수피의 페놀액화시 유기 설폰산은 염산보다 뛰어난 촉매임을 확인 할 수 있었으며, 본 촉매의 사용에 의하여 소나무 수피의 완전한 액화가 가능하였다. 이들 유기 설폰산을 촉매로하여 제조된 수피 액화물의 경우 액화용매로 사용된 페놀이 염산을 촉매로 한 경우에 비하여 2 - 3배 많이 결합해 있었으며, 유리 전이점 (Tg)이 낮았다 (PTSA: 85℃, MSA: 169℃, HCl: 181℃). 또한 이들 액화물은 전수산기, 페놀성 수산기 및 지방족 수산기가 많이 존재하여 반응중 액화 용매인 페놀의 도입과 2차적인 축합억제를 예상할 수 있었다. 액화물의 IR 스펙트럼 및 중성당류 분석 결과로부터 수피 액화물 중의 탄수화물은 대부분 분해되었다는 것을 알 수 있었다. 액화물 및 그 잔사의 EDS 분석결과 유기 설폰산 촉매는 염산 촉매에 비하여 반응용기의 심각한 부식을 초래하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Pine bark was liquefied in the presence of phenol using organic sulfonic acids as catalysts, and the liquefied barks were characterized. It was found that the organic sulfonic acids were

1. 접수 2002년 10월 28일 Received on October 28, 2002
2. 전북대학교 농업과학기술 연구소 (농과대학 산림과학부) The Institute of Agricultural Science & Technology (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea)
3. 연변대학 농학원 기초과학부 Department of Basic Courses Teaching, Agricultural College of Yanbian University, Hexi Street, Longjing City, Jilin Province, R. R. China
4. 전북대학교 공과대학 신소재공학부 Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

more effective catalysts than hydrochloric acid for complete liquefaction of pine bark. The liquefied barks prepared from phenol-organic sulfonic acid liquefaction were highly phenolated, and the amounts of combined phenol were 2 - 3 times greater than that of the liquefied bark obtained from phenol-hydrochloric acid liquefaction. The glass transition points (Tg) were lower than that of the liquefied barks prepared from phenol-hydrochloric acid. It can be concluded that by using the organic sulfonic acids, the phenol used as a liquefying reagent is highly introduced into the bark, resulting in the phenolated bark preventing further condensation reactions, which may occur during the liquefaction. The carbohydrates such as cellulose and hemicellulose in the liquefied barks were almost decomposed during the liquefaction, from the results of IR spectra and neutral sugar analyses. Energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) results from the residues and the liquefied barks showed that the organic sulfonic acid catalysts did not lead to serious corrosion of the reactor compared with the hydrochloric acid catalyst.

KeyWords: organic sulfonic acid, pine bark, phenolated bark, glass transition point (Tg), condensation, energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)

서 론

기계펄프 또는 중밀도 섬유판 (MDF) 공장 등에서 대량으로 배출되는 소나무 수피는 다량의 리그닌 및 폴리페놀이 존재하여 이들의 분리와 그 용도개발은 수피의 유효이용에 있어서 매우 중요하다고 할 수 있다. 문 등은 폐기되거나 소각되고있는 이들 소나무 수피성분의 유효이용을 위하여 다양한 설폰화 방법을 연구하였다^{1,4,6,7}. 이들 연구의 결과 소나무 수피의 경우 산성 아황산염 증해보다 중아황산염 증해 조건이 수피성분의 용출이 양호하며, 용출된 수피성분은 뛰어난 카울린 분산능을 가지고있어 콘크리트 혼화제로서의 가능성이 시사되었다^{1,4}. 수피 중아황산염 증해잔사의 경우 아미드옥심화와 같은 화학적 수식을 통하여 중금속 및 우라늄이온에 대한 뛰어난 흡착제로서의 전환이 가능함을 보고하였다⁵. 또한 이들 수피 성분의 약 90%를 용출시킬 수 있는 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(AS-AQ) 증해조건을 보고하였다^{4,6,7,10}. 이들 용출된 수피 성분의 설폰화물은 시멘트 및 콘크리트 혼

화제로 사용할 경우 시판 리그닌계보다 뛰어난 감수효과를 나타냈은 물론 콘크리트의 물성을 향상이 가능하였다^{7,9}. 또한 이들 수피 설폰화물은 제지용 탈묵제¹¹ 뿐만 아니라 사료용 바인더로도 양호한 특성¹²을 나타내어 앞으로 그 이용이 기대되었다. 그러나 이들 설폰화 방법으로는 수피를 구성하는 전체 성분의 완전 이용은 어렵다. 따라서 최근 문 등은 이들 수피 성분 전체를 이용할 목적으로 수피의 액화를 검토하였다¹³. 액화용매로는 수피 성분의 약 50%가 방향족 화합물로 이루어진 점을 고려하여 페놀계 접착제 또는 몰드 재료로서의 이용을 위하여 페놀을 사용하였으며, 다양한 산 촉매를 검토하였다. 그 결과 소나무 수피의 거의 완전한 액화를 위하여 기존의 무기산 촉매보다는 유기 설폰산류가 뛰어나다는 것을 확인하였다¹³. 본 연구는 소나무 수피의 페놀-유기 설폰산 액화에 의하여 얻어진 액화물의 앞으로의 유효 이용을 위하여 이들 액화물에 대한 다양한 분석을 실시하고 그 특성을 검토하였다.

재료 및 방법

2.1 공시재료

소나무(*Pinus densiflora*) 수피 분말은 전보와 동일하게 80 mesh 통과분을 사용하였다. 액화에 사용된 용매 및 촉매 그리고 액화물의 분석에 사용된 시약류는 대부분 시판 일급, 특급 또는 HPLC급을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 수피의 액화, 액화물의 회수 및 결합페놀

수피의 액화는 180 ml 용량의 스테레스 스틸제 내압 용기에서 실시하였다. 즉, 14 g (o.d.)의 소나무 수피 분말과 페놀 42 ml 그리고 산촉매 (*p*-toluenesulfonic acid (PTSA): 5.7 mmol, methanesulfonic acid (MSA): 8.5 mmol, HCl (염산): 11.3 mmol)를 첨가한 후, 자동 온도조절기 및 교반기가 부착된 oil bath (PEG#400)에서 액화를 실시하였다. 액화온도는 유기 설폰산 촉매의 경우 150°C 그리고 염산 촉매의 경우 180°C로 하였다. 액화시간은 반응 용기를 oil bath에 투입 직후부터 2시간으로 하였다. 반응 종료 후 액화물은 냉각시키고 90% 함수 디옥산으로 회석하였다. 그리고 이들 회석된 액화물은 17G3 글라스필터로 여과하고, 세정하였으며, 잔사는 105°C에서 하룻밤 건조 후 칭량하고 이로부터 액화율을 계산하였다. 여과된 액화물로부터 액화용매, 촉매 및 세정용매를 제거하기 위하여 먼저 50°C 이하에서 감압 농축하여 저비점 세정용매를 제거하고 이들을 다시 150±1°C, 0.3 mmHg 조건에서 진공 증류하여 액화용매 및 촉매를 회수하였다. 증류 후의 액화물을 90% 디옥산으로 녹인 후 다시 50°C 이하에서 농축 건조시키고 P₂O₅ 존재 하에서, 63°C에서 하룻밤 진공 건조시켰다. 각 액화물의 결합페놀 함량은 이들 진공증류 후 시료의 증량증가율로부터 구하였다. 즉, 액화후의 증량증가율로부터 회

분을 보정한 액화수율 값을 뺀 것으로 하였다.

2.3 액화물의 분석

2.3.1 분자량 분포

수피 액화물 약 10 mg을 0.5 ml 90% 함수 디옥산으로 녹인 후, 여기에 4.5 ml 100% tetrahydrofuran (THF)을 첨가하였다. 이들 용액을 멤브렌 필터 (0.2 μm)로 여과 한 후 gel permeation chromatography (GPC)를 실시하였다. 표준분자량은 단분산성 polystyrene 표준분자량 시료 (Mw: 2,350, 3,600, 15,000; Waters Associates, U.S.A)를 사용하였다. GPC는 Spectra-Physics사의 SP8800 HPLC (U.S.A)를 사용하였고, 칼럼은 Shodex사의 KB802.5 칼럼 (8 mm×300 mm)을, 분석온도는 30°C로 하였다. 용리제는 100% THF를 사용하였으며, 유속은 0.6 ml/min, 검출은 280 nm에서 실시하였다.

2.3.2 적외선분광 및 열기계분석

각 액화시료의 적외선 (IR)분광분석은 KBr정제법으로 행하였으며, Shimadzu사의 FTIR-8201 PC (Japan)를 이용하였다.

액화물의 열기계분석 (thermomechanical analysis; TMA)은 TA instruments사(U.S.A.)의 TMA 2940을 사용하였다. TMA 분석을 위하여 촉매가 서로 다른 각각의 액화 시료 약 200 mg을 IR분광분석용 펠렛 성형기에 넣고 압착하여 펠렛을 만들어 사용하였다. TMA 분석 온도는 실온에서 300°C까지로 하였으며, 승온속도는 10°C/min로 하였다.

2.3.3 중성당류의 분석

소량의 액화물을 trifluoroacetic acid (TFA)로 가수분해하고 이들을 alditol-acetate 유도체로 한 후 gas chromatograph (GC)로 각각의 중성당을 분석·정량하였다. 즉, 수피 액화물 약 50 mg (o.d.)을 글라스 앰플에 넣고, 여

기에 1 ml의 4N TFA와 내부표준 물질로서 1 ml의 *myo*-inositol (32.9 mg/50 ml) 용액을 넣었다. 그 후 앰플 끝을 봉하고 스테인레스 스틸제 반응기에 넣은 후, 멸균기에서 120℃, 1시간 가수분해를 실시하였다. 생성된 침전을 여과 (No. 2 여과지)하여 제거하고, 여과액중의 TFA를 제거하기 위하여 50℃이하에서 감압·건조시켰다. 그후 0.5 ml의 약 1N 암모니아수와 약 15 mg의 NaBH₄ 및 1 ml 물을 넣고 1시간동안 환원시켰다. 이하의 조작은 일반 목재 중성당류 정량 시와 동일한 방법⁽¹⁴⁾으로 아세틸화하고 추출하여 GC분석하여 각각의 중성당류를 정량하였다. 수피의 경우 전보에서 언급한 산가용성 리그닌 정량후의 산 폐액을 이용하여 이를 alditol-acetate 유도체로 한 후 각 중성당류를 정량하였다.

GC분석에는 Hewlett Packard사의 5890 series II GC (U.S.A.), Neutrabond capillary column (NB-1, 0.53 mm × 30 m)을 사용하였다. 분석온도는 130℃에서 270℃까지 분당 7℃씩 승온 하였으며, 270℃에서 15분간 유지시켰다. Carrier gas는 N₂를 사용하였고, 유속은 20 ml/min으로 하였다. 주입구 온도는 220℃, 검출기 온도는 280℃로 하였다.

2.3.4 수산기의 정량

전수산기는 무수초산-피리딘법으로 그리고 페놀성 수산기는 이온화 시차 스펙트럼법으로 정량⁽¹⁵⁾하였다. 지방족 수산기는 전수산기 값에서 페놀성 수산기 값을 뺀 나머지로 하였다. 페놀성 수산기를 정량하기 위하여 Hewlett Packard사의 8452A diode array spectrophotometer (U.S.A.)를 사용하였다.

2.3.5 EDS-SEM분석

수피, 액화물 및 잔사의 회분 중에 함유된 각 원소는 EDS-SEM (Energy Dispersive X-ray Spectrometer (link ISIS 3.0, Oxford)-Scanning Electron Microscopy (JSM-6400, JEOL, Japan))으로 실시하였다. 이

때의 가속전압은 20 kV로 하였다. 각각의 시료는 IR분광분석 시료 제조시의 프레스를 사용하여 직경 1 cm의 펠렛을 만들고 이를 분석에 사용하였다. EDS분석의 경우 정량성이 약간 결여되므로 이를 향상시키기 위하여 한 개의 시료에 대하여 5부분을 분석한 후 이들을 평균하여 각 시료의 원소조성으로 하였다.

결과 및 고찰

3.1 수피 페놀-유기 설폰산 액화

전보에서 소나무 수피의 페놀 액화 시 유기 설폰산 촉매가 무기산류나 다른 유기산 촉매류 보다 우수하다는 것을 보고하였다⁽¹³⁾. 따라서 수피 액화물의 특성을 검토하기 위하여 전보에서 사용한 2종류의 유기 설폰산 즉, PTSA와 MSA 및 무기산으로서 황산보다 양호한 결과를 나타낸 염산을 촉매로 사용하여 수피의 액화를 실시하였다. 각각의 촉매 농도 및 액화온도는 전보에서 높은 액화 수율을 나타내는 조건으로 설정하였다. 액화 결과는 Table 1에 나타내었다. 각각의 촉매에 대한 액화수율은 전보의 소형 반응용기를 사용한 결과⁽¹³⁾와 거의 유사하였다. 즉, PTSA 및 MSA와 같은 유기 설폰산 촉매를 사용한 경우 액화수율은 150℃의 온도조건에서 약 95%를 나타내었으며, 염산의 경우 이보다 높은 180℃의 액화 온도 조건과 높은 촉매 투여량임에도 불구하고 92%의 액화율을 나타내었다. 즉, 수피의 페놀 액화시 이들 유기 설폰산류는 무기산류보다 온화한 조건에서 용이하게 액화될 수 있음을 다시 한번 더 확인할 수 있었다. 한편, 전보에서 나타낸 것처럼, 수피중에는 꽤 많은 양의 회분이 존재한다⁽¹³⁾. 본 수피의 경우 액화조건을 강화해도 95%이상의 액화율을 달성하기 어려웠으므로 회분의 영향이 클 것으로 생각되었다.

Table 1. Results of liquefaction yield, compensated liquefaction yield, ash content in residue and content of combined phenol after phenol-acids liquefaction of pine bark

Catalyst	Catalyst (mmol)	Temp. (°C)	Liquefaction yield (%)	Ash in residues (%)	Combined phenol (%)
PTSA	5.7	150	94.9 (98.6)	72.9	139
MSA	8.5		95.0 (98.6)	71.5	96
HCl	11.3	180	92.0 (96.2)	52.9	45

Liquefaction conditions: pine bark 14 g (o.d), liquor ratio (phenol/bark) 3, reaction time 2 h. Values in bracket indicate the liquefaction yield after compensation for ash in the residue.

따라서 액화후의 잔사를 회화시킨 결과, Table 1에 나타난 것처럼 유기 설펜산을 사용한 경우, 잔사중의 회분함량은 72 - 73%, 염산의 경우 53%로 잔사의 많은 부분이 회분으로 존재하는 것을 알 수 있었다. 잔사중의 회분을 보정하여 실제 액화율을 다시 계산한 결과, 유기 설펜산 촉매를 사용한 경우 실제 액화율은 약 99%로 거의 완전하게 액화되었음을 알 수 있었다.

이렇게 얻어진 액화물중의 결합페놀 함량을 계산하기 위하여 이들 액화물들을 각각 150°C, 0.3 mmHg 조건하에서 진공 증류하였다. Table 1에서 나타난 것처럼 진공증류 후의 결합페놀 함량은 PTSA촉매의 경우가 가장 높은 139%를 나타내었으나 기존의 염산촉매의 경우 45%에 불과하였다. 이러한 결과로부터 유기 설펜산 촉매는 페놀 액화시 용매로서 사용된 페놀이 수피 리그닌 또는 폴리페놀과의 결합을 조장하여 결과적으로 액화를 방해하는 2차적인 축합 반응을 억제해주는 역할을 하는 것으로 생각되었다. 이상으로부터 얻어진 수피 액화물을 다양한 분석을 통하여 수피 액화물의 특성을 검토하였다.

3.2 액화물의 특성

3.2.1 분자량 분포

유기 설펜산 및 염산을 촉매로 사용하여 제조한 각 액화물의 분자량 분포를 Fig. 1에 나

타내었다. 각각의 산 촉매 조건에서 액화시킨 수피 액화물의 상대 유지시간 (RT)은 분자량을 계산하기 위하여 사용된 polystyrene 표준 분자량 시료 중 가장 분자량이 작은 시료 (Mw 2,350)보다 낮았다.

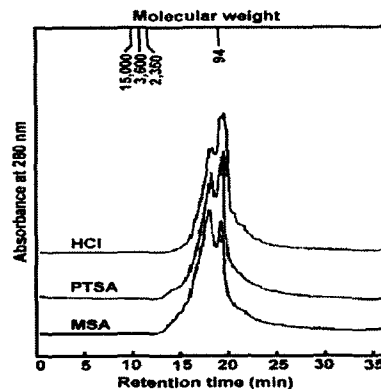


Fig. 1. Molecular weight distribution of liquefied pine bark obtained from phenol liquefaction in the presence of three different kinds of acid catalysts.

PTSA: *p*-toluenesulfonic acid, MSA: methanesulfonic acid.

따라서 각 촉매 조건하에서 액화시킨 액화물의 평균 분자량이 이것보다 작을 것으로 생

각되었다. 그러나 폐놀에 해당되는 RT 19.2 이하에서도 일부 용출된 부분이 있었다. 이러한 현상은 액화 시료와 GPC칼럼 충전제와의 상호작용에 의한 일정 분자량의 용출 지연으로 생각되어 평균 분자량은 계산하지 않았다. 따라서 각각의 액화물에 대한 정확한 분자량 비교는 어려운 점이 있지만, 상호간의 분자량 분포가 거의 유사하므로 분자량에 있어서 큰 차이는 확인하기 어려웠다.

3.2.2 IR 분광 스펙트럼

폐놀-유기 설펜산계에서 액화시킨 액화물에 대한 각각의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

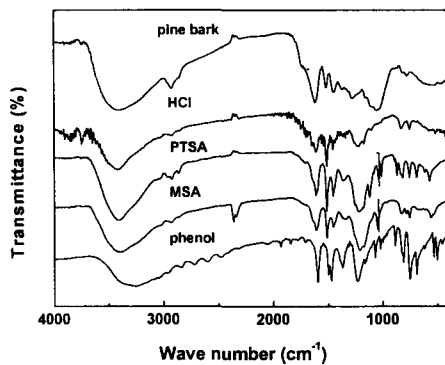


Fig. 2. FT-IR spectra of pine bark, phenol and liquefied pine bark prepared from three different kinds of acid catalysts.

축매가 상이함에도 불구하고 각 액화물의 대부분의 주요 흡수대는 매우 유사하였다. 그러나 이들 액화물의 주요 흡수대는 비교로써 나타낸 수피와는 매우 상이하였다. 특히 수피 IR스펙트럼에서 현저하게 나타나는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에 의한 흡수대인 1,060 cm^{-1} 과 1,111 cm^{-1} 은 거의 완전히 소실되었다. 즉, 수피의 폐놀-유기 설펜산 또는 무기산 촉매계에서 이들 탄수화물은 거의 완전히 분해된 것으로 추정되었다. 실제 이들 액화물로부터 중성 당류를 정량한 결과 Table 2에 나타낸 것처럼 거의 검출되지 않았다. 한편 유기 설펜산을 촉매로 사용한 경우, 상술한 것처럼 대부분의 흡수대는 염산을 촉매로 사용한 경우와 유사하였으나, 1,045 cm^{-1} 및 1,037 cm^{-1} 에서 설펜산기 특유의 흡수대를 나타내었다 (Fig. 3). 이러한 설펜산기의 흡수대는 이들 촉매가 액화반응 중에 수피 성분과의 반응에 의하여 액화물중에 존재할 가능성도 있겠으나 액화물의 진공증류시 완전히 제거되지 않았을 가능성도 있다. 비록 액화물의 진공증류 조건이 이들 촉매를 제거할 수 있는 조건(증류조건: 150 $^{\circ}C$ /0.3 mmHg, MSA의 비등점: 167 $^{\circ}C$ /10 mmHg, PTSA의 비등점: 140 $^{\circ}C$ /27 mmHg)이었지만, 본 부분에 대해서는 더 검토해야 할 것이라고 생각되었다.

3.2.3 열기계분석 (TMA)

근래 다양한 단리 리그닌에 대한 열적 상변이 등을 검토하는데 TMA결과가 보고되고 있

Table 2. Sugar compositions in pine bark, and liquefied bark prepared from phenol liquefaction in the presence of three different kinds of acid catalysts.

Sugar	Bark (%)	Liquefied bark (%)		
		PTSA	MSA	HCl
Arabinose	5.1	-	-	-
Xylose	3.7	0.5	0.7	0.6
Mannose	3.4	-	-	-
Galactose	4.2	-	-	-
Glucose	21.9	-	-	0.5

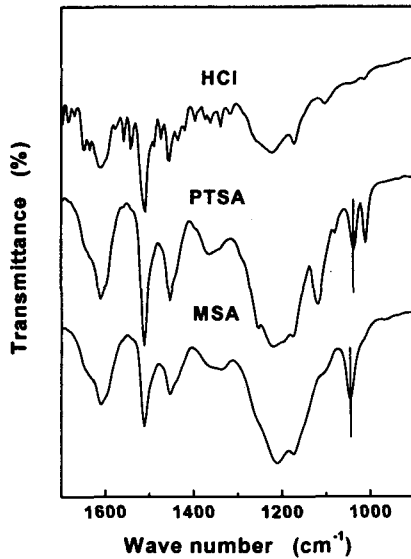


Fig. 3. FT-IR spectra of liquefied pine bark prepared from three different kinds of acid catalysts.

으며, 본 분석에 의하여 단리 리그닌의 정확한 유리 전이점 (Tg) 등의 측정이 가능하다고 보고 되어있다¹⁶⁾. 따라서 본 연구에서 얻어진 액화물에 대하여 TMA를 이용하여 그 열적 특성을 검토하고자 하였다. Fig. 4에 각 액화물의 TMA결과를 나타내었다. 본 결과로부터 PTSA를 촉매로 사용한 경우 액화물의 Tg가 85.2°C로 MSA를 사용한 경우 (168.9°C)에 비하여 매우 낮은 것을 알 수 있었다. 염산을 촉매로 사용한 경우 MS의 경우보다 높은 181.4°C를 나타내었다. 촉매의 종류에 의하여 각 액화물이 서로 다른 Tg를 가지는 것은 앞으로 이들 액화물의 이용(접착제, 몰드재료, 또는 타 고분자와 블렌딩 등)에 이용에 있어서 유용한 결과가 될 것으로 생각된다. 한편, 염산을 사용하여 제조한 액화물의 경우 Fig. 4에 나타낸 것처럼 Tg를 나타내기 전에 시료

의 팽창이 관찰되었다. 이러한 현상에 대해서는 여러 가지 해석이 가능하지만, 가열에 의하여 액화시 반응에 도입되었던 염소가 탈리하여 가스형태로 배출되면서 이러한 팽창을 유발시킨 것으로 생각되었다.

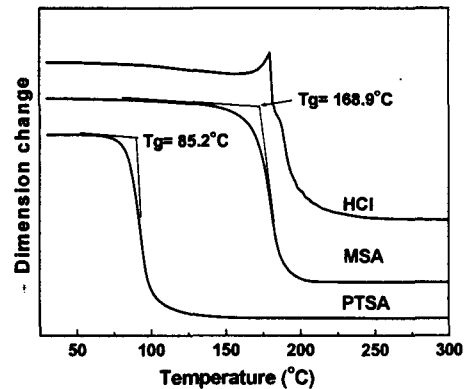


Fig. 4. TMA curves of liquefied pine bark prepared from three different kinds of acid catalysts.

3.2.4 액화물중의 수산기의 분포

액화물 중의 수산기 함량은 액화시 수피에 페놀의 도입여부 및 축합의 정도를 파악하는데 도움이 된다. 따라서 페놀성 수산기 및 전 수산기를 측정하여 액화물중의 수산기에 대한 분포를 검토하였다. 본 논문에서 제시한 액화물의 수산기 정량은 방법상에 있어서 문제는 있지만, 서로 다른 촉매를 사용하여 제조한 각 액화시료의 상호비교는 가능할 것으로 생각되어 각 수산기 정량결과를 Table 3에 나타내었다. 지방족 수산기는 전 수산기에 페놀성 수산기를 뺀 것으로 하였다. 이온화시차스펙트럼 분석법으로 측정된 페놀성 수산기의 경우 Table 3에 나타낸 것처럼 세 가지 수피 액화물에 있어서 페놀성 수산기 함량의 차이를 나타내었다. 페놀성 수산기는 PTSA를 촉매로 사용한 경우 그 함량이 가장 높았으며, 그 다

음으로는 MSA, 염산 순 이었다. 이러한 결과는 액화중 PTSA 촉매가 수피중의 리그닌 또는 폴리페놀류의 자가 축합을 억제하고 액화용매인 페놀이 수피중에 많이 도입되었기 때문으로 생각되었다. 그러나 염산의 경우 이들 유기 설폰산류보다 그 정도가 떨어진다고 생각되었다.

Table 3. Results of phenolic, aliphatic and total hydroxyl group content in the liquefied pine bark prepared from different kinds of acid catalysts

Hydroxyl group	Catalyst	%
Phenolic-OH	PTSA	7.6
	MSA	6.5
	HCl	4.8
Aliphatic-OH	PTSA	2.1
	MSA	2.9
	HCl	1.4
Total-OH	PTSA	9.7
	MSA	9.4
	HCl	6.2

Aliphatic-OH = Total-OH - Phenolic-OH

이들 결과는 전술한 결합페놀 함량이 유기 설폰산 촉매의 경우가 높다는 사실과 좋은 일치율을 나타내고 있다. 전수산기의 함량은 PTSA 및 MSA 촉매의 경우 유사하였으나, 염산의 경우 매우 낮았다. 지방족 수산기의 함량 또한 염산의 경우 매우 낮아, 유기 설폰산 촉매보다 분자내 축합이 많이 일어났을 가능성을 배제할 수 없다. 염산 촉매의 이러한 낮은 수산기 함량은 결과적으로 전술한 높은 Tg와 밀접한 관계를 가지는 것으로 생각되었다.

3.2.5 액화물 및 액화후 잔사 중의 원소조성

수피의 경우 전보에서 나타낸 것처럼 다량의 회분이 존재한다. 액화 후 이들 회분을 보정하면, 본 유기설폰산 촉매에 의하여 수피의 대부분이 액화된다는 것을 알 수 있었다. 그러나 잔사 중의 회분의 경우, 촉매의 종류에 따라 다르지만, 28 - 47%의 회분이 액화물 중에 존재하는 것이 된다. 따라서 이들 회분을 구성하는 원소를 확인하기 위하여 정량성이 약간 떨어지지만, EDS를 이용하여 확인하였다.

Table 4. Results of EDS analysis for ash from pine bark, residue after liquefaction and liquefied pine bark

Element	Bark (%)	Residue(%)			Liquefied bark(%)		
		PTSA	MSA	HCl	PTSA	MSA	HCl
Si	31.95	57.56	63.12	42.17	-	-	-
Al	12.94	12.64	11.14	12.80	-	-	-
Mg	2.88	0.41	0.05	0.69	-	-	-
Mn	1.24	-	-	-	-	-	-
Na	0.66	-	-	-	-	-	-
K	7.86	6.47	5.86	3.92	-	-	-
Ca	34.84	10.38	14.60	2.97	9.25	6.08	3.07
Cr	0.01	0.74	1.23	26.03	1.99	6.88	4.30
Fe	6.12	2.64	1.58	7.02	6.26	17.74	32.95
Ni	-	-	0.31	1.22	1.34	-	4.58
Cu	-	2.03	1.25	3.01	11.23	7.12	5.51
S	1.50	7.44	0.87	1.08	65.94	63.34	0.12
Cl	-	-	-	-	3.99	-	48.43

Table 4에 수피와 잔사 및 액화물에 대한 EDS분석 결과를 나타내었다. 수피의 경우 Si, Ca가 주성분이었으며 액화 후 잔사의 경우에는 Si가 주성분이었다. 그러나 액화물에는 Si는 검출되지 않았으므로 이들 수피 회분 중의 Si는 모두 잔사 중에 존재하는 것으로 생각되었다. 한편, 수피 회분 중에 거의 존재하지 않는 Cr, Ni, Fe등은 염산을 촉매로 사용한 경우 그 양이 많이 검출되었다. 이러한 사실은 액화 시 사용된 스텐레스 스틸제 반응용기의 부식에 의한 것으로 생각되었다. 즉, 염산과 같은 무기산 촉매는 반응용기의 심한 부식을 초래한다는 단점을 가지고 있다. 한편, S 및 Cl은 각각의 촉매에 기인하는 것으로 생각되었다.

결 론

소나무 수피의 페놀-유기 설펜산 액화에 의하여 얻어진 액화물에 대하여 그 특성을 검토하였다. 이하 얻어진 결과를 요약하였다.

1. 수피의 페놀 액화 시 유기 설펜산 촉매의 경우 회분을 보정하면 그 액화율은 거의 99%를 나타내어 무기산보다 뛰어난 촉매임을 확인 할 수 있었다.
2. 유기 설펜산을 촉매로 사용한 경우 액화물 중에 결합된 페놀함량이 염산 촉매보다 2 - 3배 높았다. 이러한 결과는 액화 중 2차적인 축합을 억제하여 결과적으로 액화율을 높이는 것으로 생각되었다.
3. 수피 페놀-유기 설펜산에 의하여 제조한 액화물의 분자량은 2,300이하로 매우 작고 각 촉매에 따른 분자량 분포의 차이도 작았다. 그러나 TMA에 의하여 측정된 Tg는 PTSA의 경우 85.2℃, MS 168.9℃ 그리고 염산의 경우 181.4℃로 상이하였다.
4. IR 분광 스펙트럼, 중성당 및 수산기분석 결과로부터, 수피 탄수화물의 대부분은 액화중에 거의 완전히 분해되었으며, 수피 성

분내에 다량의 페놀의 도입이 확인할 수 있었다.

5. 유기 설펜산 촉매 수피 액화물의 수산기의 함량은 염산을 사용한 경우보다 높아 액화 시 페놀의 도입은 물론 분자내 축합이 현저하게 억제된다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.
6. 액화시 사용된 유기 설펜산류는 강산임에도 불구하고 비교로서 사용된 염산 촉매보다 반응용기의 부식이 매우 적음을 EDS분석결과로부터 확인할 수 있었다.

인용문헌

1. 문성필, 김재필, 1994, 소나무 수피의 종합적 이용(I) -수피의 화학적 조성과 Ca-base 산성 아황산염 증해 특성-, 목재공학 22(1):28-33.
2. 문성필, 김재필, 1994, 소나무 수피의 종합적 이용(II) -Mg-및 Na-base산성 아황산염 증해특성-, 목재공학 22(1):34-39.
3. 문성필, 1994, 소나무 수피의 종합적 이용(III) -수피 중아황산염 증해폐액의 특성-, 목재공학 22(2):54-60.
4. S. -P. Mun, S. -C. Park and J. -P. Kim, 1997, Delignification of pine bark with various sulphite liquors and properties of the spent liquor, Proceedings of International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (Montreal, Canada), p. 74-1 - 74-5.
5. 문성필, 한용봉, 이종문, 森田光博, 坂田功, 1995, 소나무 수피의 종합적 이용(IV) -수피 중아황산염 증해 잔사로 부터 아미드옥심기를 가지는 중금속이온 흡착제의 제조-, 펄프·종이기술 27(2):48-54.
6. 문성필, 박성천, 1999, 소나무 수피의 종합적 이용(V), -소나무 수피의 알칼리성 아황산염-안트라퀴논에 의한 탈리그닌-, 목재공학 27(2):46-52.

7. 문성필, 박성천, 소양섭, 1998, 폐소나무 수피로부터 콘크리트 혼화제의 제조(I) -수피 성분의 최적 선평화 조건-, 한국 콘크리트 학회 논문집 10(1):743-746.
8. 박성천, 문성필, 문소연, 1988, 폐소나무 수피로부터 콘크리트 혼화제의 제조(II) -소나무 수피의 ASAQ증해 폐액의 표준형 및 축진형 콘크리트 혼화제로의 전환-, 한국 콘크리트학회 논문집 10(1):747-750.
9. 박성천, 문성필, 소양섭, 폐소나무 수피로부터 콘크리트 혼화제의 제조(III) -ASAQ증해 폐액에 계면활성제 첨가에 의한 시멘트 모르타의 강도 개선-, 한국 콘크리트학회 논문집 10(1):751-754.
10. 문성필, 박성천, 2000, 소나무 수피의 총합적 이용(VI) -미분쇄 소나무 수피의 알칼리성 아황산염-안트라퀴논 증해와 증해폐액의 특성-, 펄프·종이기술 32(4): 30-37.
11. 문성필, 박성천, 2001, 소나무 수피의 총합적 이용(VII) -소나무 수피 AS-AQ 증해 폐액의 탈목제로서의 적용 가능성-, 펄프·종이기술 33(4):42-48.
12. K. S. Ryu, H. L. Li, S. P. Mun, and H. J. Song, 2001, Effects of pine bark spent liquor prepared by alkaline sulfite-anthraquinone cooking as a pellet binder on pellet durability and performance of broiler chicks or laying hens, Korean J. Pollt. Sci. 28(2):91-98.
13. 문성필, 로경란, 이종문, 2002, 소나무 수피의 폐놀액화에 대한 다양한 산 촉매의 효과, 임산에너지, 투고중
14. 日本木材學會·化學編輯委員會, 1985, 木材科學實驗書 II. 化學編, 中外産業調査會, p. 187-190.
15. 中野準三, 1987, 리그닌의化學, 유니出版. p. 430.
16. S. Kubo, Y. Uraki and Y. Sano, 1996, Thermomechanical analysis of isolated lignins, Holzforschung 50:144-150.