

Ethylene glycol을 사용한 폐지의 액화 및 액화물로부터 polyester 제조

이동훈 · 김창준 · 김성배*

경상대학교 공과대학 생명화학공학과 및 공학연구원

Wastepaper Liquefaction Using Ethylene Glycol and Polyester Preparation from the Liquefied Wastepaper

Dong Hun Lee, Chang-Joon Kim, and Sung Bae Kim*

Department of Chemical & Biological Engineering and ERI, Gyeongsang National University, Jinju 660-701 Korea

Abstract A novel method to prepare polyester from wastepaper through liquefaction and crosslinking stages was studied. At the first stage, the liquefaction of wastepaper was carried out in the presence of ethylene glycol under acidic conditions. The factors that affect on liquefaction yield were found to be reaction time, temperature, and acid concentration, and their ranges were 60~120 minutes, 150~170°C, and 2~4%, respectively. The optimum condition was found to be 100 minutes, 160°C, and 3% sulfuric acid concentration, and the liquefaction yield at this condition was 67%. At the second stage, polyester was prepared from the liquefied wastepaper obtained at the optimum liquefaction condition by crosslinking with succinic anhydride. The effect of reaction time and carboxylic group/hydroxyl group ratio on crosslinkage were investigated at conditions covering 30~50 minutes of reaction time and 1.5~2.5 of carboxylic group/hydroxyl group ratio. The crosslinkages of polyester prepared were 80~90%, which were almost same regardless of reaction conditions.

Keywords: liquefaction, ethylene glycol, polyester, wastepaper, crosslinkage

서 론

최근 석유와 같은 화석연료의 과잉 사용으로 가격이 상승하고 이산화탄소의 발생량이 급격히 증가하고 있다. 그래서 석유대신 재생 가능한 바이오매스 자원에서 연료와 유용한 화학물질을 생산하는 연구에 관심이 높아지고 있다. 사용 가능한 자원으로는 전분질 뿐 만 아니라 지구상에 풍부하게 존재하는 임산 및 농산 폐기물 그리고 폐지 등과 같은 리그닌이 포함된 섬유질 기질이 있다. 에너지원으로서 바이오매스 자원은 전처리, 효소당화 그리고 발효공정을 거쳐 에탄올을 생산하는 공정에 이용되고, 화학물질의 원료로서 바이

오매스 자원은 정제공정을 통해 여러 화학물질의 생산에 이용될 수 있다. 전분질 기질을 사용하면 대체로 당화공정이 간단하여 상업적인 공정개발이 가능하나 섬유질 기질의 경우 품질이 일정하지 않고 전처리공정이 복잡하여 상업화할 수 있는 공정 개발이 쉽지 않다 [1]. 우리나라는 바이오매스 자원이 풍부하지 못한 나라이기 때문에 이와 같은 물질을 생산하는 원료로 폐지와 같은 폐기물을 이용하는 방법이 현실적인 대안이 될 수 있다.

섬유질 기질의 주요 3대 성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌이다. 이 기질이 산을 포함한 수용액과 반응하면 가수분해 반응이 일어나고, 산 촉매 하에서 ethylene glycol (EG), polyethylene glycol, glycerol 등과 반응하면, 즉 물이 포함되지 않는 비수용액상에서는 액화반응이 일어난다 [2-5]. 액화에 사용된 이들 용매의 비점이 높기 때문에 고압장치 없이 상업에서 산 촉매를 사용하여 섬유질 기질을

*Corresponding author

Tel: +82-55-751-5385, Fax: +82-55-753-1806

e-mail: sb_kim@gnu.ac.kr

액화할 수 있다. 이 액화속도를 증가시키기 위해 ethylene carbonate 또는 propylene carbonate를 첨가시키는 방법도 있다 [5-7]. EG를 사용한 폐지의 액화연구에서 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌의 각 성분이 시간에 따라 어떻게 액화되는지 조사한 적이 있다 [5]. 리그닌과 헤미셀룰로오스의 액화속도가 셀룰로오스의 액화속도보다 13과 7배 정도 빠르고 고체에 남아있는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 시간에 따라 감소하였지만 리그닌의 경우 20분이 지나면 감소하지 않고 조금 증가하는 경향을 보였다.

이런 액화물은 polymeric methylene diphenylene diisocyanate와 반응하여 polyurethane [8-10], diglycidyl ether of bisphenol과 반응하여 epoxy resin [11], 여러 기능을 가진 carboxylic acid와 반응하여 polyester [12]를 제조할 수 있다. 액화공정은 고압장치가 필요없고 짧은 시간이 필요한 장점이 있지만 여러 성분으로 이루어져 조성이 균일하지 못하기 때문에 균일한 고분자물질을 제조하기 어렵다. 그러나 제조된 물질은 석유에서 유래된 물질보다 생분해도가 매우 높은 장점이 있어 환경 친화적인 물질이라 할 수 있다 [10,12].

신문지와 같은 폐지는 해마다 많은 양이 발생되고 있고 비교적 잘 회수되는 것으로 알려져 있다. 그리고 액화물로부터 균일한 고분자물질을 제조하기 어렵기 때문에 비교적 조성이 균일하고 전처리하기 쉬운 농산부산물물 사용하는 것보다 폐지와 같은 폐기물을 액화공정의 원료로 사용하는 것이 더 바람직하다고 생각한다. 본 연구의 목적은 EG를 사용하여 폐지의 액화에 영향을 미치는 인자와 액화수율을 조사하고 액화물을 carboxylic acid와 반응시켜 polyester를 제조하고자 한다.

재료 및 방법

재료

기질로 사용된 신문지는 매일경제, 경남일보 등의 것으로 5 mm sieve insert를 사용한 IKA cutting mill (IKA MF10, Germany)로 분쇄하여 사용하였다. 건조시료의 초기 성분을 분석한 결과 셀룰로오스 60.3%, 헤미셀룰로오스 16.4%, 불용성 리그닌 (Klason lignin) 12.4%, 그리고 회분은 6.0% 이었다. 기질을 액화하기 위해 사용된 액화용매와 회석용매는 EG와 1,4-dioxane (Junsei, Japan), 촉매로 황산 (Merck KGaA, Germany)을 사용하였다.

액화 반응

액화 반응은 100 mL 2구 플라스크에 기질 6 g을 넣고, 기질과 액화 용매의 질량 비율이 1:4가 되도록 액화 용매 24 g을 넣어주었다. 촉매인 황산은 액화 용매의 3 wt%에 해당하는 0.6 g을 넣어주었다. 환류용추기를 부착한 반응기를 160°C oil bath 내 설치하고 교반속도 100 rpm을 유지하

면서 일정시간 동안 액화 반응을 수행하였다. 그리고 반응기를 냉각시킨 다음 반응기 내의 내용물은 dioxane/water (4/1, v/v)용매 200 mL를 사용하여 씻어내고 자석교반기를 사용하여 4시간 이상 교반한 후 여과하였다. 여과지에 얻어진 잔류물질은 200 mL dioxane/water 용매를 사용하여 여과액이 투명해질 때 까지 충분히 행구어 주었다. 이때 여과된 잔류물질을 건조하여 액화수율을 아래의 식으로 계산하였다.

$$\text{액화수율 (\%)} = (1 - \frac{\text{잔류 기질 무게}}{\text{초기 투입 기질 무게}}) \times 100$$

여과지를 통과한 액체는 진공증발기에서 다이옥산과 물을 제거하고 최종적으로 EG에 용해된 성분을 포함한 액화물을 회수하여 polyester 제조에 사용하였다.

잔류 성분 분석

액화 후 잔류 물질의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 Klason lignin은 NREL standard procedures #002-003에 따라 분석하였다 [13]. 먼저 시험관에 잘게 간 건조 기질 0.3 g과 72% 황산용액 3 mL를 첨가하고 완전히 젖을 때 까지 유리막대로 저어주었다. 시험관을 30°C 항온조에 옮기고 일정 시간마다 저어 주면서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 후 84 mL의 물을 첨가하여 황산농도를 4%로 희석하고 뚜껑이 있는 100 mL autoclave용 병에 옮겨 담았다. 그리고 autoclave에서 121°C로 60분 동안 반응시키고 반응 후 수분 보정을 위해 상온에서 식힌 뒤 무게를 측정했다. 유리병속의 액체 성분을 1.5 mL 채취 후 원심분리하고 HPLC를 사용하여 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 성분 측정하였고, 유리병 내의 기질은 여과지로 여과한 후 105°C에서 4시간 이상 건조하고 도가니에 넣어 575 ± 25°C 전기로에서 24시간 정도 태워서 Klason lignin을 측정하였다.

셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 정량 측정을 위해 Alliance P6000 펌프 (Apple Valley, MN, U.S.A.), Shodex RI-71 detector (Showa Denko K.K, Tokyo, Japan), 그리고 Bio-Rad HPX-87H 칼럼 (particle size 9 µm; 7.8 mm × 30 cm) 이 연결된 HPLC 시스템을 사용하였다. 칼럼 온도는 65°C 이고 이동상 용매는 0.005 M 황산이 사용되었다. 이 칼럼은 xylose, mannose, galactose를 분리할 수 없으므로 세 성분을 합하여 헤미셀룰로오스 성분으로 표기하였다.

산가 및 수산기

산가는 액화물 2 g과 dioxane/water (4/1, v/v) 40 mL의 혼합물을 1 mol/L NaOH 용액으로 종말점인 pH 8.3까지 적정하고 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{산가 (mg KOH/g)} = (NV - BV) \times N \times 56.1/W$$

여기서 NV는 시료 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), BV는 blank 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), N은 NaOH 표준용액 농도 (mol/L), W는 시료 양 (g)이다.

수산기기는 JIS 표준방법 (JIS K1557)에 따라 결정하였다. 1 g의 액화물과 10 mL의 무수프탈산용액 (150 g의 phthalic anhydride를 900 mL의 dioxane과 100 mL pyridine에 녹인 용액)을 150 mL 비이커에 넣고 알루미늄 박지를 씌우고 20분간 끓는 수조에 넣어 두었다. 이 용액을 식힌 다음 20 mL의 dioxane/water 용액과 5 mL의 증류수를 비이커에 첨가한 다음 1 mol/L의 NaOH 용액으로 pH 8.3까지 적정하였다. blank도 같은 방법으로 적정하였다.

수산기가 (mg KOH/g) = $(AV-CV) \times N \times 56.1 / W + 산가$ 여기서 AV는 blank 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), CV는 시료 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), N은 NaOH 표준용액 농도 (mol/L), W는 시료 양 (g)이다.

polyester 제조

polyester는 5 g의 액화물, succinic anhydride, 그리고 첨가제로 소량의 polyethylene glycol과 glycerol을 교반기가 장착된 2구 플라스크에 넣은 다음 oil bath에서 160°C에서 원하는 시간동안 반응시켰다. succinic anhydride 양은 액화물의 수산기기와 succinic anhydride의 양론비에 따라 계산하여 사용하였다. 생성물은 알루미늄 틀에 고정된 테프론 판 (두께 1 mm)에 붙고 160°C의 오븐에 넣어 5시간 동안 경화시켰다.

polyester의 가교도

완전히 가교된 polyester는 dioxane/water (4/1, v/v)용액에서 거의 용해되지 않으므로 간접적으로 dioxane/water 용액에서 용해되지 않는 %를 가교도로 정의하였다. 가교도는 시료 2 g을 5 mm 간격으로 잘라 100 g의 dioxane/water용액에 넣고 24시간 교반시킨 다음 용액을 여과하고 남은 고체시료는 105°C의 건조기에서 하룻밤 건조시켜 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{가교도 (\%)} = (\text{불용성 물질 무게} / \text{초기 샘플 무게}) \times 100$$

결과 및 고찰

액화수율

액화 조건으로는 선행연구 [5] 결과를 참고하여 황산 농도는 2~4%, 반응온도는 150~170°C, 반응시간은 60~120분으로 선택하였고, 용매/폐지의 비도 4/1로 선택하였으나 액화

용매는 EG만 사용하고 ethylene carbonate는 제외하였다. ethylene carbonate를 EG에 첨가하여 사용하면 액화속도를 증가시키나 이 연구의 목적은 액화속도를 높이는 것이 아니기 때문에 EG만 사용하였다. 액화반응에서 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 저분자 물질로 분해되어 EG-glucoside로 바뀐다 [6]. EG-glycoside는 hydroxymethyl furfural을 거쳐 levulinic acid-EG ester로 바뀐다. 순수 levulinic acid가 합성 고무, 플라스틱, 나일론 제조에 사용되기 때문에 이런 액화물의 구성성분을 보면 EG 액화물도 고분자물질 제조에 사용될 수 있음을 짐작할 수 있다. 리그닌 또한 산에 의해 분해되어 수산기가 풍부한 저분자물질들로 쉽게 전환되나 저분자물질의 자유기가 서로 결합하여 타르와 같은 고분자물질로 전환된다 [9]. 이렇게 타르가 생성되면 반응성이 없어지기 때문에 사실상 쓸모없는 물질이 되는데 EG가 자유기와 먼저 결합하여 리그닌 분해물이 타르로 바뀌는 것을 상당히 막아준다. 이와 같은 반응이 동시에 일어나기 때문에 액화물은 여러 성분의 혼합물이다.

먼저 Fig. 1에 나타난 바와 같이 반응온도와 황산농도를 160°C와 3%로 고정하고 반응시간에 따라 액화수율과 수산기기를 측정하였다. 액화수율은 시간에 따라 증가하지만 그 증가율은 점점 둔화되어 반응시간은 100분으로 채택하였다. 수산기기는 450~460 mg KOH/g으로 거의 일정하게 나왔다. 반응시간과 황산농도를 100분과 3%로 고정하고 반응온도에 따라 액화수율과 수산기기를 측정하였다 (Fig. 2). 150에서 160°C로 온도가 증가하면 액화수율이 약 15% 증가하였으나 160에서 170°C로 증가할 때는 액화수율 변화가 거의 없었다. 수산기기는 150과 170°C의 경우 거의 비슷한 값을 나타내었고 160°C 경우보다 약간 크게 나타났다. Fig. 3은 반응시간과 반응온도를 100분과 160°C로 고정하고 황산농도에 따른 액화수율과 수산기기의 변화를 측정하였다. 황산농도의 증가에 따라 액화수율의 증가율은 감소하였고 그 증가율을 고려하면 3%가 적당함을 알 수 있다.

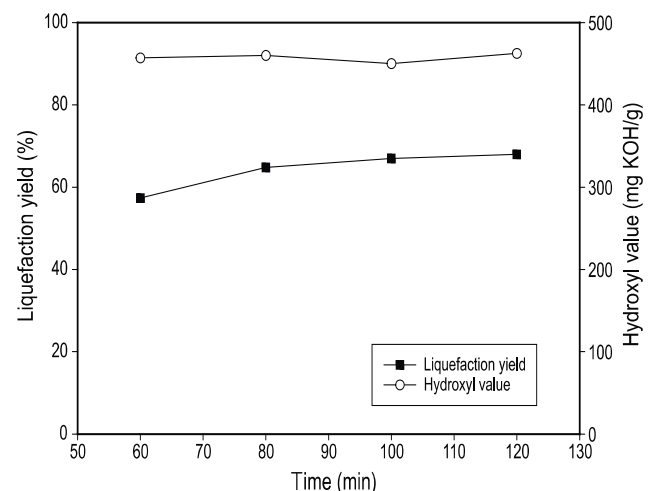


Fig. 1. Effect of liquefaction time on yield and hydroxyl value at the condition of 160°C and 3% sulfuric acid concentration.

수산기기는 황산농도에 따라 약간의 변동이 있지만 황산농도에 관계없이 거의 같다고 할 수 있다. Fig. 1~3에서 나타난 수산기기의 변화는 당의 생성과 분해기구와 관련이 있는 것으로 생각되고 앞서 설명한대로 산 촉매 하에서 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌은 저분자화하여 수산기기가 풍부한 물질로 전환되지만 동시에 분해되어 levulinic acid와 formic acid 등과 같은 유기산으로, 또는 타르와 같은 고분자물질로 응축되기 때문에 수산기기가 감소된다. 이렇게 조건에 따라 수산기기가 조금씩 다른 것은 수산기의 생성과 소멸의 균형 때문에 생기는 현상으로 설명될 수 있다.

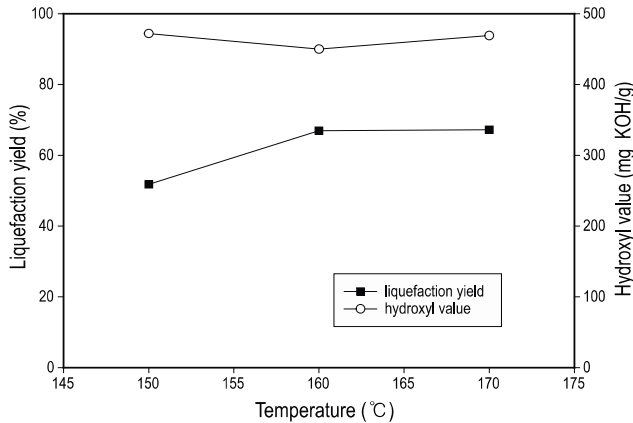


Fig. 2. Effect of liquefaction temperature on yield and hydroxyl value at the condition of 100 minutes and 3% sulfuric acid concentration.

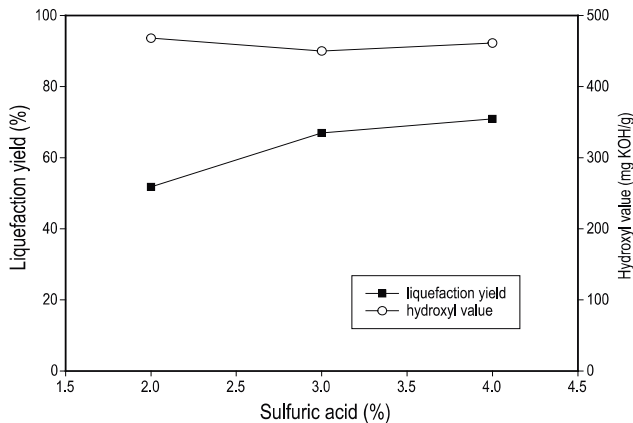


Fig. 3. Effect of sulfuric acid concentration on yield and hydroxyl value at the condition of 100 minutes and 160°C.

수산기기는 기질과 용매의 종류, 그리고 반응조건에 따라 다르게 나타난다. 액화용매로 EG 90% + ethylene carbonate 10% 혼합용매와 glycerol을 각각 사용하여 옥수수 줄기와 대 혼합물을 액화하면 수산기기는 반응조건에 따라 각각 200~300과 270~360 mg KOH/g으로 액화용매에 따라 수산기기가 차이 나는 것을 알 수 있다 [4,12]. PEG 400 75% + glycerol 25%를 사용하여 여러 종류의 기질을 액화하는 경우, 기질에 따라 수산기기가 다르게 나타나는데 박스종이나

신문지의 수산기기가 자작나무보다 높고 반응조건에 따라 박스종이는 390~400, 신문지는 320~400, 자작나무는 300~380 mg KOH/g으로 보고되었다 [10]. 종이와 나무보다 수산기기가 높은 이유는 종이는 나무에서 리그닌을 제거하여 제조되어 상대적으로 당 함량이 높기 때문으로 생각된다.

위에서 결정한 최적조건인 100분, 160°C, 3%에서 폐지의 액화율은 67%인데 같은 조건에서 EG/ethylene carbonate (9/1)을 액화용매로 사용한 옥수수 줄기와 대의 액화율 90%보다는 상당히 낮은 수치이다. 이것은 액화용매의 acid potential과 기질특성의 차이 때문으로 생각된다. 비수용액에서 산 촉매 반응이 일어날 때 용매의 유전율이 높으면 acid potential도 높아지는 것으로 알려져 있다 [6]. ethylene carbonate의 유전율은 EG보다 2배 이상 크기 때문에 [5], ethylene carbonate를 사용한 경우의 액화율이 EG를 사용한 경우보다 3배 이상 큰 것으로 보고되어 있다 [7]. 그래서 EG에 ethylene carbonate를 첨가하면 액화율을 높일 수 있다. 기질의 종류에 따라 특성이 달라지는데 다년생인 목질계는 1년생인 옥수수과 같은 초본계보다 단단한 구조, 높은 결정성, 그리고 큰 분자량으로 구성되어 있다. 그래서 기질을 산 수용액에서 가수분해하면 기질에 따라 가수분해되는 정도가 다르다 [14]. 마찬가지로 액화반응에서도 기질에 따라 액화수율이 다른데 폐지의 액화율이 가장 낮은 것으로 보고되었다 [10]. 이것은 신문지에 사용된 펄프는 주로 침엽수를 사용해 제조되고 침엽수의 리그닌 함량은 건조중량 기준으로 25~35%로 섬유성 기질 중 가장 높아서 매우 단단한 구조를 이루고 있기 때문으로 생각된다. 결과적으로 옥수수 줄기와 대는 초본성 기질이므로 폐지보다 훨씬 액화되기 쉬운 구조로 이루어져 있다는 것을 추측할 수 있다. 위와 같은 이유로 옥수수 줄기와 대의 액화율은 폐지의 액화율보다 상당히 높은 것으로 설명할 수 있다.

최적조건에서 액화 후 잔류물을 분석한 결과 건조기질 대비 셀룰로오스는 77.8%, 헤미셀룰로오스는 100%, 그리고 리그닌은 86.7% 제거된 것으로 나타났다. 선행 연구에서 시간에 따른 리그닌 제거율을 조사했을 때 이론적으로 리그닌은 30분내 100% 제거되어 실제 제거율보다 상당히 높게 나타났다 [5]. 이것은 실제 리그닌이 기질에서 모두 용해되어 나왔으나 저분자화 리그닌끼리 응축하여 생긴 타르가 현재 사용하고 있는 리그닌 분석방법으로는 리그닌으로 분석되기 때문이라고 밝혔다. 이런 타르를 리그닌으로 생각하고 EG 손실이 없고 모든 dioxane/water가 제거되었다고 가정하면 최적조건에서 액화물의 조성은 EG 84.9%, 셀룰로오스 10.0%, 헤미셀룰로오스 2.9%, 리그닌 2.3%로 계산되었다.

polyester 제조

많은 수산기가 포함된 액화물과 carboxylic acid가 포함된 화합물을 반응시키면 에스테르화 반응에 의해 polyester를 제조할 수 있다. 여러 종류의 carboxylic acid를 사용할 수 있지만 succinic anhydride를 선택하였고, 이유는 다른 diacid에

비해 부산물인 물이 절반만 생기기 때문이다. 물이 생기면 반응 도중 증기화하여 기포가 생기고 경화과정을 거치더라도 균일한 polyester를 제조하기 힘들고 강도도 떨어진다. succinic acid만 사용하여 polyester를 만들 수 있지만 좀 더 강도가 높은 물질을 만들기 위해 소량의 citric acid, polyethylene glycol, glycerol을 첨가하였다. citric acid는 3개의 carboxyl기와 한 개의 수산기를 가지고 있어 succinic acid의 가교반응을 도와 줄 수 있기 때문에 succinic anhydride 95%와 citric acid 5%를 사용하였다. polyethylene glycol과 glycerol은 polyester의 탄성을 유지하도록 도와주는 첨가제인데 액화물에 각각 5% 되도록 첨가하였다. 경화시간과 온도가 가교도에 영향을 미치지만 여기서는 경화조건으로 160°C, 5시간으로 고정하였다.

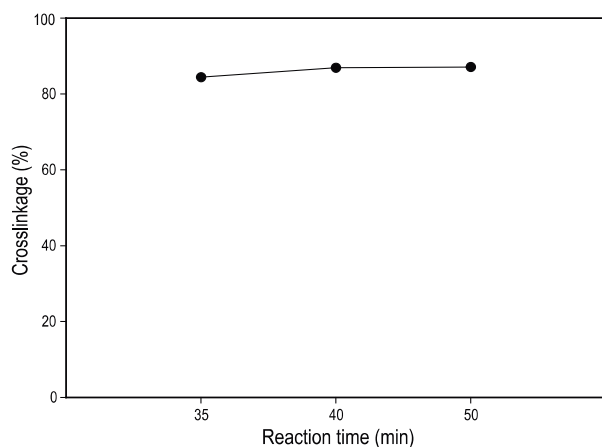


Fig. 4. Effect of reaction time on crosslinkage of polyester at 2 of carboxyl group/hydroxyl group ratio.

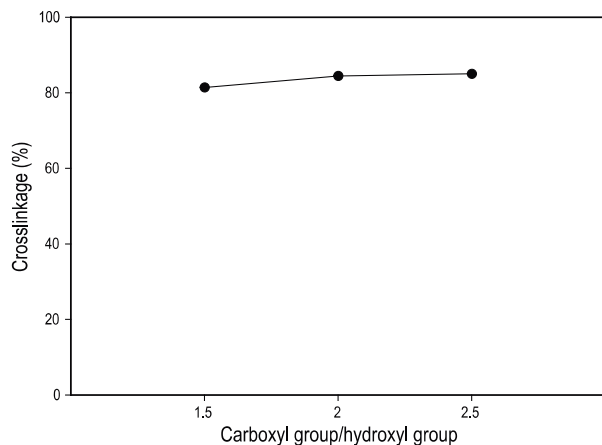


Fig. 5. Effect of carboxyl group/hydroxyl group ratio on crosslinkage of polyester at 35 minutes of reaction time.

Fig. 4는 carboxyl기/수산기 = 2에서 에스테르 반응시간에 따른 가교도를 나타낸 그림이다. 반응 후 시료가 고체화되기 위해서는 적어도 30분의 반응시간이 필요했는데 그 이후로는 반응시간에 따른 가교도가 84~87%로 거의 일정하였다. 이와 같은 가교도는 옥수수 줄기와 대를 사용한 Yu 등의

연구결과 [12]와 거의 같은데 이들은 경화온도를 180°C로 올리면 가교도가 100%에 도달한다고 하였다. Fig. 5는 반응 시간 35분에서 carboxyl기/수산기의 비에 따른 가교도를 조사하였는데 가교도는 비가 1.5에서 2로 증가하면 81에서 84%로 조금 증가하나 그 이후에서는 변화가 없었다. 가교도는 시료의 중량을 재어 측정하기 때문에 측정상 문제가 없으나 인장강도는 시료 속에 포함된 기포와 관련이 많기 때문에 인장강도가 높은 polyester를 만들기 위해서는 좀 더 많은 연구가 필요한 것 같다.

요 약

폐지를 사용하여 액화와 가교단계를 거쳐 polyester를 제조하였다. 첫 번째 단계에서는 EG를 사용하여 산 촉매 하에서 폐지를 액화하였다. 폐지의 액화수율에 영향을 미치는 인자는 반응시간, 반응온도, 그리고 촉매농도이고 각각 60~120분, 150~170°C, 그리고 2~4% 범위 내에서 실험하였다. 최적조건은 100분, 160°C, 3% 이었고 이 조건에서 액화수율은 67%이었다. 두 번째 단계에서는 최적조건에서 얻어진 폐지 액화물을 succinic anhydride와 반응시켜 polyester를 제조하였다. 반응시간과 carboxyl기/수산기의 비가 각각 35~50분, 1.5~2.5의 범위 내에서 가교도에 미치는 영향을 조사하였다. 제조된 polyester의 가교도는 80~90%로 반응조건에 따라 큰 차이가 없었다.

접수 : 2010년 3월 18일, 게재승인 : 2010년 6월 20일

REFERENCES

- Wyman, C. E., B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladish, and Y. Y. Lee (2005) Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresour. Technol.* 96: 1959-1966.
- Shiraishi, N., S. Onodera, M. Ohtani, and T. Masumoto (1985) Dissolution of etherified or esterified wood into polyhydric alcohols or bisphenol A and their application in preparing wooden polymeric materials. *Mokuzai Gakkaishi* 31: 418-420.
- Yao, Y., M. Yoshioka, and N. Shiraishi (1993) Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/glycerin blended solvent. *Mokuzai Gakkaishi* 39: 930-938.
- Wang, Y., J. Wu, Y. Wan, H. Lei, F. Yu, P. Chen, X. Lin, Y. Liu, and R. Ruan (2009) Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol. *Int. J. Agric. Biol. Eng.* 2: 32-40.
- Shin, H. J., C.-J. Kim, and S. B. Kim (2009) Kinetic study of recycled newspaper liquefaction in polyol

- solvent. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 14: 349-353.
6. Yamada, T. and H. Ono (1999) Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresour. Technol.* 70: 61-67.
 7. Yu, F., R. Ruan, X. Lin, Y. Liu, R. Fu, Y. Li, P. Chen, and Y. Gao (2006) Reaction kinetics of stover liquefaction in recycled stover polyol. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 130: 563-573.
 8. Kurimoto, Y., M. Takeda, S. Doi, Y. Tamura, and H. Ono (2001) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresour. Technol.* 77: 33-40.
 9. Kurimoto, Y., A. Koizumi, S. Doi, Y. Tamura, and H. Ono (2001) Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass Bioenergy* 21: 381-390.
 10. Lee, S.-H, Y. Teramoto, and N. Shiraiishi (2002) Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *J. Appl. Polymer Sci.* 83: 1482-1489.
 11. Xie, T. and F. Chen (2005) Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product. *J. Appl. Polymer Sci.* 98: 1961-1968.
 12. Yu, F., Y. Liu, X. Pan, X. Lin, C. Liu, P. Chen, R. Ruan (2006) Liquefaction of corn stover and preparation of polyester from liquefied polyol. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 130: 574-585.
 13. National Renewable Energy Laboratory, Standard Biomass Analytical Procedures. http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.(2008).
 14. Kim, S. B. and Y. Y. Lee (1996) Fractionation of herbaceous biomass by ammonia-hydrogen peroxide percolation treatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 57/58: 147-156.