

아세톤에 의한 목재 조성분의 분리*¹

송병희*² · 안병준*³ · 백기현*^{2†}

Separation of Wood Components by Acetone*¹

Byung Hee Song*² · Byoung-Jun Ahn*³ · Ki-Hyon Paik*^{2†}

요 약

본 연구는 산업이 첨가된 아세톤 용액으로 목질바이오매스를 가수분해하여 효과적으로 화학적 조성분을 분리할 수 있는 최적조건을 확립하는데 있다. 아세톤에 의한 목질바이오매스의 가수분해에서 $Al_2(SO_4)_3$ 은 우수한 촉매로 작용하였으며, 최적 농도는 0.01 M (6.3 wt%)였다. 본 실험에서는 아세톤과 물의 비율을 9 : 1로 맞추고 $Al_2(SO_4)_3$ 의 최적 농도조건에서 신갈나무재와 소나무재를 200°C에서 45분 동안 가수분해하여 각각 92.7%와 92.4% 분해율을 나타냈다. 아세톤과 물의 비율이 8 : 2에서는 반응시간을 60분으로 연장하였을 경우 신갈나무재의 가수분해율은 92.7%였으나, 소나무재는 반응온도를 210°C로 상승시켜야 신갈나무재에 버금가는 가수분해율을 얻을 수 있었다. 가수분해 온도와 시간을 증가시키면 가수분해산물로부터 분리, 회수되는 리그닌은 증가하였으나, 탄수화물 함량은 급격히 감소하는 경향을 보였다. 리그닌과 당의 회수량을 고려해 보면, 목질바이오매스의 최적 가수분해 조건은 아세톤과 물의 비율 8 : 2, 아세톤 용액에 대한 $Al_2(SO_4)_3$ 농도는 6.3 wt%, 가수분해 온도와 시간은 각각 190°C와 60분으로 나타났고, 이 조건에서 당의 회수율은 목질바이오매스 전건중량 기준으로 신갈나무재와 소나무재에서 각각 47.6%와 51.4%로 나타났고, 리그닌 회수율은 각각 18.2%와 13.7%로 측정되었다.

ABSTRACT

The purpose of this study was to seek the optimum condition for effective separation of the chemical constituents of wood biomass by means of hydrolysis of acetone solution in presence of acid salt as a catalyst. Out of diverse acid salts the catalytic effect of aluminum sulfate ($Al_2(SO_4)_3$) was the most excellent during the hydrolysis of wood biomass in the acetone solution

*¹ 접수 2010년 2월 1일, 채택 2010년 4월 7일

*² 고려대학교 생명과학대학 환경생태공학부, Division of Environmental Science and Ecological Engineering, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*³ 국립산림과학원 녹색자원이용부 바이오에너지연구과, Division of Forest Bioenergy, Department of Forest Resources Utilization, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 백기현(e-mail: khpaik@korea.ac.kr)

and the optimum concentration was 0.01 M (6.3 wt%). In the condition of mixture ratio of acetone and water to 9:1 as well as optimum concentration of aluminum sulfate two wood biomass species, oak wood (*Quercus mongolica* Fischer) and Pine wood (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.), was hydrolyzed for 45 minutes at 200°C and the degree of hydrolysis was determined to 92.7% and 92.4%, respectively. Extending the reaction time to 60 minutes in the mixture ratio of acetone and water to 8:2 the degree of hydrolysis of oak wood was also ca. 92.7%. In the case of Pinus, however, the similar hydrolysis ratio was obtained at 210°C. As the temperature and hydrolysis time increased, the quantitative amount of lignin recovered from the hydrolysate clearly increased, whereas the total amount of carbohydrates in the hydrolysate decreased rapidly. Considering the recoverable amount of lignin and carbohydrate in the hydrolysate, the best condition for the hydrolysis of wood biomasses were confirmed to the mixture ratio of acetone and water to 8:2, the concentration of aluminum sulfate of 6.3 wt%, hydrolysis temperature of 190°C for 60 minutes. In this condition the total amounts of carbohydrate in the hydrolysates of oak wood and pine wood were estimated to 47.6% and 51.4%, respectively. The amount of lignin recovered from the hydrolysates were ca. 18.2% for oak wood and 13.7% for pine wood.

Keywords: hydrolysis, acetone, $Al_2(SO_4)_3$, *Quercus mongolica*, *Pinus densiflora*

1. 서 론

최근 화석연료 사용 증대에 따른 환경 문제는 새로운 대체에너지의 생산 개발을 요구하고 있다. 이러한 현상의 일환으로서 바이오매스로부터 연료, 화공약품, 및 폴리머 등을 생산하는 리그노-셀룰로오스(lignocellulosic biomass, LCB)의 생물정제(biorefinery)가 관심의 대상이 되고 있다.

LCB의 주종을 이루는 목재로부터 공업원료를 생산하기 위해서는 목재를 구성하고 있는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 각각 분리하여 이용하는 것이 가장 경제적이라고 밝혀졌다. 또한 이들 성분을 분리 정제하는 기본적인 생물정제 공정도가 제시되었다(Kamm a. Kamm, 2004a, 2004b).

목재의 주요 화학적 조성분을 분리하는 방법은 크게 2 방법으로 구분할 수 있다. 첫째는 잔사로서 셀룰로오스 또는 셀룰로오스와 리그닌을 함께 분리하는 것이고, 두 번째는 잔사로 셀룰로오스 또는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 동시에 분리하는 방법이다. 전자의 방법으로는 증기-추출, 증기-해섬-추출, 증기-폭쇄, 자가 가수분해, 산 가수분해 방법 등이 있다. 후자로는 기존의 펄핑 방법이 주를 이룬다. 즉 소다펄핑, 크라프트

펄핑, 아황산펄핑, 유기용매(organosolv)펄핑, 그리고 최근에 많은 연구가 집중되고 있는 고온 압력 조건의 열수로 추출하는 방법 등이 있다(Kamm, 2006).

특히 organosolv 방법에서는 유기용매를 단독으로 또는 유기용매에 촉매를 첨가하여 사용한다. 적용되는 용매로는 알콜류(에탄올, 메탄올, 기타 알콜류), 개미산, 초산, 크레졸, 페놀, 에틸아세테이트, 아민류, 케톤류 등이 있다. 이들 용매에 관해서는 약 941 편의 문헌들을 인용한 "organosolv pulping"이라는 리뷰에 자세히 서술되어 있다(Muurinen, 2000).

Organosolv 방법은 대기와 수질 오염을 야기하지 않으며 용매도 비교적 쉽게 회수할 수 있으므로 오래 전부터 펄프를 생산할 목적으로 연구되어 왔다. 그러나 기존의 다른 방법에 비하여 경제성이 낮아서 실용화가 되지 못하였다. 한편 목재 조성분 분리 측면에서는 여러 가지 장점들이 있어 많은 연구들이 진행되고 있다. 이들 연구의 대부분은 용매로 에탄올을 이용하고 있으며(Claassen 등, 1999; Pan 등, 2005; Mabee 등, 2006) 아세톤(acetone)을 적용한 예는 극히 적다.

유기용매 중에서 특히 아세톤 증해는 주로 Paszner 연구팀에 의해 산 가수분해를 대체할 방법으로 연구되었다. 아세톤 증해에서는 당 분리가 쉽고 분리된

당의 질이 양호하기 때문에, 최근에는 목재 조성분 분리 및 효소에 의한 알콜 생산을 목적으로한 원료의 전처리 과정으로 새롭게 연구되고 있다.

Paszner와 Chang (1981)은 아세톤 농도 60~70%에 촉매로 산염, 무기산 및 유기산 등을 첨가하여 LCB를 당화시키면 셀룰로오스로부터 얻어지는 글루코오스, 헤미셀룰로오스로부터는 오타당과 육탄당의 혼합당을 쉽게 얻을 수 있으며 이들 당 용액을 직접 발효에 이용할 수 있으며 또한 천연 리그닌도 회수할 수 있다고 발표하였다(Paszner와 Chang, 1983; Sinner 등, 1983).

Chang (1990)은 소량의 황산이 첨가된 70~90% 아세톤 용액에서 LCB를 연속적으로 당화시켜 당 및 리그닌을 계속 분리하는 방법을 발표하였으며, 이 방법으로 사시나무재는 99.5%까지 용해되었다. 이 경우 아세톤이 당과 리그닌의 용해에 우수한 효과를 나타내고 당이 탈수반응에 의해 푸르푸랄(furfural)로 분해되는 것을 억제시킨다고 보고하였다(Paszner와 Chang, 1984).

한편 유기용매 리그닌은 분자량이 적으며 회분과 탄수화물 함유량도 낮고 유황도 함유하고 있지 않다. 또한 페놀성 -OH가 많으므로 반응성이 높아서 생물정제 과정에서 다른 종류의 리그닌보다 유리하다(Lora 등, 1991; Lora와 Glasser, 2002). Paszner 등(1985)은 아세톤에 무기산을 첨가하고 목재를 가수분해하여 거의 순수한 리그닌을 분리하였으며, 미송재로부터 질 좋은 저분자량의 리그닌을 회수하였다(Cho와 Paszner, 1987).

최근에는 LCB로부터 알콜 생산을 위한 전처리로 아세톤이 이용되고 있으며, 이에 관한 미니리뷰도 보고되고 있다(Zhao 등, 2009). Hasegawa 등(2004)은 LCB로 알콜 생산을 위한 전처리로 2단 처리로는 열수 180°C에서 헤미셀룰로오스를 추출하고, 셀룰로오스와 리그닌이 잔존하는 고형물질을 아세톤 농도 50%, 230°C에서 처리하여 셀룰로오스와 리그닌을 분리하였다. 한편 1단 처리로는 아세톤과 물의 비율 50/50로 200°C에서 반응시켜 거의 순수한 셀룰로오스를 분리하였다. Zhang 등(2007)도 LCB를 인산(83%), 아세톤, 및 물 용액으로 처리하여 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 분리하였다. 이 처

리로 미송으로부터의 셀룰로오스는 셀룰레이스 효소에 의해 24시간에 75%, 그리고 교잡포플러는 97%까지 당화되었다. Araque 등(2008)은 라디에타소나무 칩을 아세톤과 물의 비율 50 : 50, pH 2.0, 증해온도 195°C에서 반응시켜 H-factor 2,800 부근에서 회수한 담체가 에탄올 생산에 최적이며, 이 담체를 당화와 발효를 동시에 시킨바 최대 에탄올 수율은 99.5% (36 g/ℓ)라고 발표하였다.

본 연구는 최근에 생물정제 및 LCB의 전처리 측면에서 재검토되고 있는 아세톤 증해에 초점을 맞추었다. 따라서 가수분해 촉매로서 새로운 산염의 선택과 성능 판단, 산염에 의한 아세톤 증해의 적정 조건 및 증해 폐액으로부터 당과 리그닌의 분리에 대한 기초 자료를 제시하고자 본 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

신갈나무(*Quercus mongolica* Fisher)재와 소나무(*Pinus densiflora* Sieb et Zucc.)재를 각각 박피, 제제한 후 칩을 제조하였다. 제조된 칩은 분쇄하여 30~90 mesh 범위의 크기에 속한 목분을 선별하였다. 이들 목분을 산 및 유기용매에 의한 가수분해에 사용하였다.

공시재료의 화학적 조성분은 TAPPI Standard에 준하여 분석하였다. 냉수 추출물과 온수 추출물(T207 om-81), 1% NaOH 추출물(T212 om-83), 알코올-벤젠 추출물(T204 os-76), 홀로셀룰로오스(T9 wd-75), 리그닌(T222 om-83), 회분(T211 om-80)을 분석하였으며, 그 조성분은 Table 1과 같다.

2.2. 가수분해 및 조성분 분리

2.2.1. 가수분해

신갈나무재와 소나무재(전건무게 10 g)에 대해 적정 $Al_2(SO_4)_3$ 첨가량을 선택하고 이 $Al_2(SO_4)_3$ 첨가량 조건에서 아세톤/물 비율을 선택하는 방법으로 가수분해 시간과 온도에 이르기까지, 전 단계의 가수분해 인자를 고정시키고 다음 단계의 가수분해 조건을 선택

Table 1. Chemical compositions of wood samples

Composition	<i>Q. mongolica</i> (%)	<i>P. densiflora</i> (%)
Cold water extratives	4.43	3.35
Hot water extratives	5.65	5.46
1% NaOH extratives	8.87	5.63
Alcohol-benzene extratives	2.83	7.47
Holocellulose	75.34	67.05
Arabinose	-	2.05
Xylose	29.14	8.70
Mannose	3.46	20.69
Glucose	67.45	68.56
Klason lignin	21.43	28.02
Ash	0.46	0.26

하면서 압력 증해부(pressure vessel, 452HC2; Parr Instrument Co.)에서 반응시켰다. $Al_2(SO_4)_3$ 의 첨가량은 용액 대비 순서대로 각각 0.002 M (1.3 wt%), 0.005 M (3.2 wt%), 0.0075 M (4.7 wt%), 0.01 M (6.3 wt%), 0.0175 M (11.0 wt%) 그리고 0.025 M (16.0 wt%)로 조절하였다. 반응시간은 15~60분. 아세톤/물 비율은 6 : 4~9 : 1, 그리고 반응온도는 180~210°C로 하였다.

가수분해율은 신갈나무와 소나무 목분 시료의 각 처리 조건에 따른 증해액을 glass filter (1G4)로 여과하여 반응 잔사물을 얻고 그 전건량을 원시료의 전건무게와 비교하여 백분율로 계산하였다. 이렇게 얻어진 가수분해율을 통해 신갈나무재와 소나무재의 최적 반응 조건을 산출하였다.

한편 대조구로 아세톤에 산 첨가는 0.01~0.1 N H_2SO_4 범위에서 실시하였다. 또한 아세톤 용액에 여러 종류의 촉매들을 넣고 목분을 가수분해시켜 분해 효과를 비교하였다. 적용한 촉매들은 0.01 M 농도의 $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CaCl_2$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ 및 $MgSO_4$ 였으며, 여기서 본 실험에 이용할 촉매 $Al_2(SO_4)_3$ 를 선발하였다.

2.2.2. 당과 리그닌 분리

2.2.1의 조건으로 가수분해한 후에 회수한 반응 잔

사물의 셀룰로오스와 리그닌, 그리고 반응 여과액이 함유한 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해물인 당(단당 및 다당류)과 리그닌, 아세톤 및 물을 분리하였다.

1차적으로 분해물을 증발시켜 아세톤을 회수하였다. 리그닌은 Enkvist 등(1962) 방법에 따라 24시간 동안 얼음으로 여과액을 냉각시킴으로써 침전 분리하였다. 당 분리는 리그닌을 제거한 粗 당용액을 여러 단계를 거치면서 정선하였다. 즉 당 용액을 원심분리기에서 14,000 rpm으로 7분간 원심분리하였고, 다음에 당 분석 전용 GF/F 여과지로 여과시켰다. 여기서 얻은 여과액을 농축시켜 당으로 환산하고 여과 잔사는 리그닌 양에 포함시켰다.

2.3. 분석

2.3.1. 당 정량

가수분해 잔사물과 리그닌을 제거한 粗 당 용액의 구성당을 분석하였다. 가수분해 잔사물에 함유된 구성당은 분해 잔사물 각 0.1 g (전건무게)을 정칭하여 시험관 안에 넣고 냉각한 72% H_2SO_4 ($d=1.180$, 20°C) 1 ml로 1차 가수분해를 실시하였으며, 그다음 일정량의 증류수를 이용하여 100 ml 메스플라스크에 옮기고 120°C 압력 증해부에서 1시간 동안 2차 가수분해를 시켰다. 가수분해 후에 증류수를 첨가하여 시료액을 100 ml로 조정하였다. 각 시료가 산성 상태이기 때문에 $Ba(OH)_2$ 를 사용하여 pH 5.5로 중화시키고 그 다음 원심분리기에서 2,500 rpm으로 원심분리하였다. 그 여액 중 상등액 일부(25 ml)를 시료로 사용하였다.

가수분해 용액 중에 함유된 잔사물과 리그닌을 제거한 粗 당 용액은 다당류를 함유하고 있으므로 전술한 방법과 같이 2차 가수분해만 실시하였다. 그 다음 원심분리기에서 14,000 rpm으로 7분간 원심분리하였고, 당 분석 전용 GF/F 여과지로 여과시켰으며, 최종적으로 양이온 교환수지(Amberite IR-120 Plus)와 음이온 교환수지(Amberite IRA-400)를 통과시켜 당을 정제하였다. 이렇게 정제된 구성당을 hydroxylamine · HCl-N-methylimidazole 및 acetic anhydride로 반응시켜 aldonitrile acetate 유도체화하여

GC 분석을 실시하였다(Albersheim와 Nevins, 1967; Chen과 McGinnis, 1981).

GC의 분석 조건은 Stainless column (0.2 × 200 cm) 인 3% OV-225 uniport HP 100/120에서 FID 검출기를 이용하여 Shimadzu GC 14A로 분석하였다. 시료 중의 구성당은 표준물질의 보류시간과 비교하여 동정하였으며, 표준물질에서 구한 검정곡선으로부터 증성당을 정량하였다.

2.3.2. Furfural 정량

푸루프랄은 Porapak Q (80~100 mesh)로 충전된 stainless steel 컬럼 (3 m × 2 mm internal diameter)를 사용하여 GC에서 분석하였다. 내부 표준 물질로는 n-propanol을 사용하였으며, 시료 중의 푸루프랄은 표준 물질에서 구한 검정곡선으로부터 정량하였다.

2.3.3. Aluminum 정량

신갈나무재와 소나무재 최적 가수분해 조건에서의 가수분해 잔사물, 粗당 용액 및 분리된 리그닌에 함유된 Al 이온의 양은 ICP-AES (ICPS-1000IV, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다.

시료를 시험관에 일정량씩 넣고 H₂SO₄ 5 ml를 첨가한 후에 시험관 내 액상 상태의 시료가 무색이 될 때까지 계속적으로 H₂O₂ 1 ml을 첨가하였다. 그 무색의 액상 시료를 block digester를 이용하여 200°C에서 2시간 동안 1차 가수분해 시키고 다시 380°C에서 3시간 동안 2차 가수분해 시켰다. 이 때, 시험관 상단에 시계 접시를 덮어 증해하는 동안 시료의 기화 현상을 방지하였다. 그리고 이 시험관의 50 ml 표준선까지 증류수를 첨가하여 시료를 희석한 후에 시료 중의 Al 이온을 정량하였다(American wood-preserver's association, 1997).

3. 결과 및 고찰

3.1. 가수분해 적정 조건

3.1.1. 촉매의 영향

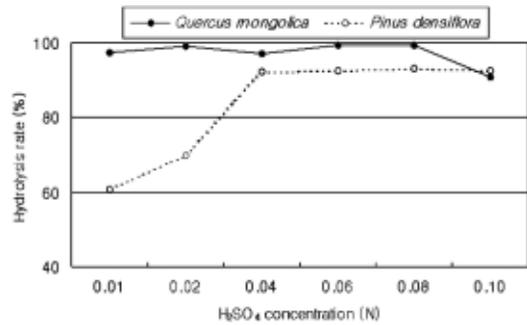


Fig. 1. Effect of H₂SO₄ concentration on hydrolysis.

가수분해에서는 촉매가 반응에 결정적인 영향을 미치므로 우선적으로 가수분해율이 높으며, 아직 보고되지 않은 촉매를 선정하기 위하여 아세트 용액에서 대조구로 기존의 H₂SO₄ 촉매를 비롯하여 여러 종류의 촉매들을 넣고 목분을 가수분해시켜 효과를 비교하였다.

3.1.1.1. 촉매 선발

아세트 용액을 이용한 가수분해의 경우, 아세트/물 비율 8/2, 가수분해 온도 200°C, 액비를 10/1로 고정하고 신갈나무재의 경우 가수분해 시간 30분, 소나무재의 경우 가수분해 시간 60분을 적용하여 0.01~0.1 N H₂SO₄로 촉매 농도를 달리하면서 가수분해를 실시하였다. Fig. 1은 촉매인 H₂SO₄의 농도 변화에 따른 가수분해 결과를 나타내고 있다. 신갈나무재는 0.02 N, 소나무재는 0.04 N의 H₂SO₄ 농도가 최적의 가수분해율을 나타내었다. 한편, 신갈나무재의 경우 H₂SO₄ 농도 0.10 N에서 가수분해율이 오히려 감소하였다. 이는 촉매로서 H₂SO₄ 농도가 높아지면 리그닌은 가수분해 과정 중에 분해되었다가 다시 축합반응을 일으키기 때문으로 사료된다.

일반적으로 산은 가수분해를 증진시키는 가장 효과적인 촉매로서 무촉매의 경우보다 700배나 반응율을 더 증진시킨다(Paszner and Chang, 1984). 그러나 산 가수분해는 설비 부식, 환경오염, 탄수화물의 과도한 분해와 그로 인한 발효 억제물질 생산 등의 문제를 안고 있다(Wyman, 1994; Galbe와 Zacchi, 2002). 이러한 문제를 해결하기 위한 한 가지 방법으로 산염(acid salt)을 촉매로한 유기용매로 증해하는 공정

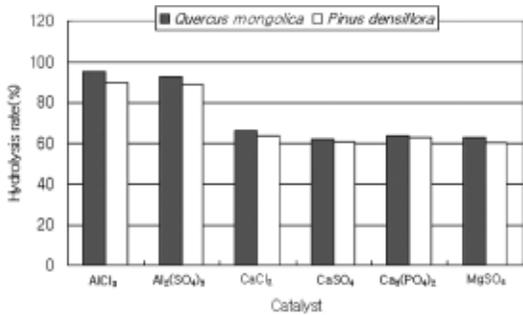


Fig. 2. Effect of various catalysts on hydrolysis.

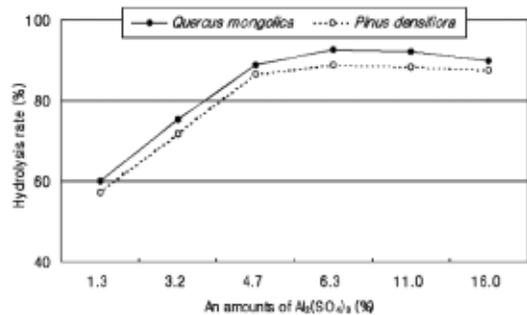


Fig. 3. Effect of amounts of Al₂(SO₄)₃ on hydrolysis.

개발이 부각되었다(Aziz와 Sarkanen, 1989, Lohrasebi와 Paszner, 2001).

Fig. 2는 H₂SO₄ 대신에 0.01 M의 AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, CaCl₂, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂ 및 MgSO₄와 같은 다양한 촉매를 첨가하여 가수분해한 결과를 나타내고 있다. AlCl₃와 Al₂(SO₄)₃는 가수분해율을 90% 이상까지 증가시켰으나 나머지 다른 촉매들은 60% 정도의 가수분해율을 나타내었다.

산을 대체할 촉매로서 산성기를 포함하는 촉매를 선택하였는데 각각의 pH를 살펴보면, 0.01 M의 경우 AlCl₃의 pH가 3.11, Al₂(SO₄)₃의 pH가 3.14, CaCl₂의 pH가 7.06, CaSO₄의 pH가 6.71, Ca₃(PO₄)₂의 pH가 3.11, MgSO₄의 pH는 6.54를 나타냈다. pH를 고려하면 AlCl₃, Al₂(SO₄)₃ 및 Ca₃(PO₄)₂가 촉매로서 가수분해에 미치는 영향이 가장 클 것이라고 예상되었는데 가수분해 결과, AlCl₃와 Al₂(SO₄)₃만이 다른 촉매에 비하여 높은 가수분해율을 나타냈다. 일반적으로 에탄올에는 CaCl₂ 및 MgCl₂과 같은 산염을 촉매로 첨가할 경우 효과적인 가수분해가 일어나며, 아세톤 용액에서는 AlCl₃가 보다 효과적인 촉매라고 보고되고 있다(Sinner 등, 1983; Aziz and Sarkanen, 1989). 따라서 본 연구에서는 촉매 효과가 높고 아직 연구 결과가 보고되지 않았으며 제지분야에서 널리 사용하고 있는 약품인 Al₂(SO₄)₃를 촉매로 선택하였다.

3.1.1.2. Al₂(SO₄)₃ 첨가량의 영향

신갈나무재와 소나무재 모두 Al₂(SO₄)₃의 첨가량에 따른 가수분해 효율을 비교하기 위하여 반응 조건으로 아세톤/물 비율 8 : 2, 가수분해 온도 200°C, 액비

10 : 1, 가수분해 시간 60분을 고정시켜 적용하였다.

Fig. 3은 Al₂(SO₄)₃ 첨가량에 따른 가수분해 효과를 나타내고 있다. Al₂(SO₄)₃ 첨가량을 0.01 M까지 증가시키기에 따라 신갈나무재와 소나무재 모두 가수분해율이 상승하였다. 그러나 그 이상의 농도에서는 가수분해율이 더 증가하지 않고 오히려 감소하였다. 따라서 가수분해에 적절한 Al₂(SO₄)₃ 첨가량은 0.01 M로 판단된다.

Paszner와 Chang (1981)에 따르면 촉매의 종류도 중요하지만 촉매와 유기용매 혼합액의 pH가 4.00 미만일 경우, 가장 높은 가수분해 효과를 거둘 수 있으며 더욱이 산염(acid salt)의 염이 산에 의한 과도한 가수분해 발생을 막아 주는 장점을 지니고 있다고 하였다. 따라서 이 사실에 근거하여 0.01 M (6.3%) Al₂(SO₄)₃ 수용액의 pH가 3.14를 나타낼 만큼 산성을 띠고 있으며, 아세톤에 첨가한 경우 그 pH가 3.89를 나타내는 것으로 보아 높은 가수분해율의 결과를 얻을 수 있음은 당연하다고 본다. 이 경우, 신갈나무재와 소나무재의 가수분해율의 차이는 수종간의 리그닌 함량 및 비중 차이에 기인한다고 사료된다.

3.1.2. 아세톤/물 비율의 영향

신갈나무재와 소나무재 각각을 Al₂(SO₄)₃를 0.01 M 첨가하고 아세톤/물 비율을 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1로 변화시켜 증해하였다. Fig. 4는 아세톤/물 비율에 따른 가수분해율을 나타내고 있다. 신갈나무재의 경우, 아세톤/물 비율을 8 : 2로 가수분해시키면 다른 비율보다 높은 93%의 가수분해율을 나타내었다. 9 : 1의 경우는 8 : 2의 경우와 별 차이가 없었다. 한편 소나무

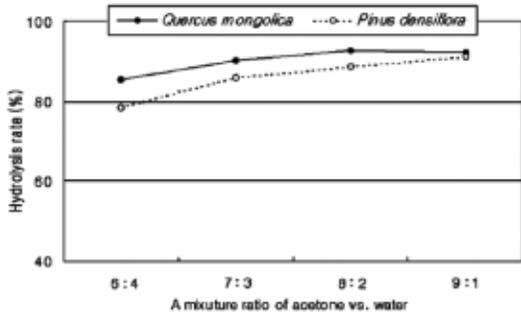


Fig. 4. Effect of acetone/water ratio on hydrolysis.

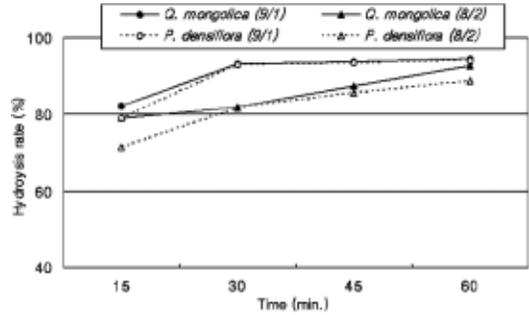


Fig. 6. Effect of time on hydrolysis.

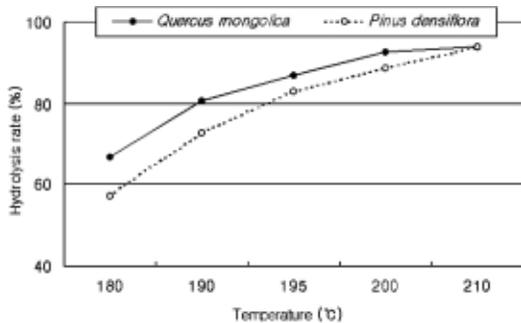


Fig. 5. Effect of temperature on hydrolysis.

재는 아세톤/물 비율 9:1이 적용될 경우 91%의 높은 가수분해율을 나타내었다. 아세톤/물 비율이 5:5 이상에서, 산 해리도를 25% 이상 증가시키는 것을 시작으로 아세톤 함량이 증가될수록 산 해리도는 더욱 증가하는 것으로 보고되고 있다(Paszner and Chang, 1981). 따라서 본 결과에서 아세톤 함량이 증가함에 따라 가수분해율이 증가하고 더욱이 $Al_2(SO_4)_3$ 의 작용으로 더욱 높은 가수분해 효과가 나타났다고 사료된다.

3.1.3. 가수분해 온도의 영향

가수분해 온도에 따른 가수분해율을 비교한 결과는 Fig. 5와 같다. 신갈나무재와 소나무재 모두 $Al_2(SO_4)_3$ 0.01 M, 아세톤/물 비율 8/2, 가수분해 시간 60분을 적용하였다. 신갈나무재와 소나무재 모두 200°C 이상에서 각각 92.7%, 90.8%의 가수분해율을 나타냈다. 특히 신갈나무재의 경우, 가수분해 온도 200°C와 210°C의 가수분해율의 차이가 1% 미만이었으며, 소

나무재의 경우는 200°C를 넘어 210°C에서 가수분해율이 가장 높은 93.9%를 나타내었다.

일반적으로 유기용매를 통한 가수분해 온도 조건으로 180~210°C가 우수한 효과를 거둔다고 알려져 있다(Paszner and Chang, 1981). 본 연구에서도 신갈나무재와 소나무재의 가수분해 온도 조건이 각각 200°C, 210°C를 나타낸 것으로 보아 일반적인 가수분해 온도 조건에 부합되었다. 실험 결과, 활엽수가 침엽수에 비해 높은 가수분해율을 나타냈다. 이러한 사실은 침엽수와 활엽수에 함유된 리그닌량, 결합구조 및 리그닌 축합정도의 차이에 기인한다고 사료된다(Sarkanen, 1967a, 1967b; Gierer, 1982).

3.1.4. 가수분해 시간의 영향

Fig. 6은 가수분해 시간에 따른 가수분해율의 변화를 나타내고 있다. 신갈나무재와 소나무재 각각 6.3 wt% $Al_2(SO_4)_3$ 와 아세톤/물 비율 8:2, 9:1을 적용하였다. 아세톤/물 비율 8:2의 경우, 15, 30, 45, 60분에 이르기까지 가수분해율은 계속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 특히 45분 이상으로 증해한 후 목분은 대부분 점질성 물질로 변하는데 이것은 증해 시간이 증가하면서 반응계 중에 용해된 리그닌이 점성화된 것으로 보인다.

아세톤/물 비율 8:2의 경우, 증해 시간이 경과하면서 계속적으로 가수분해율이 증가하기 때문에 반응 조건이 더욱 격한 아세톤/물 비율 9:1을 적용하여 부가적으로 가수분해를 실시하였다. 물론 아세톤/물 비율 9:1의 경우 신갈나무재와 소나무재 모두 가수분해율이 8:2 경우보다 상승하였다. 그런데 신갈나

Table 2. Lignin contents in hydrolysis residue obtained from diverse experimental condition²⁾

Hydrolysis Temp. (°C)	Time (min.)	<i>Quercus mongolica</i>			<i>Pinus densiflora</i>		
		Hydrolysis Residue (%)	Lignin (Residue basis) (%) ¹⁾	Lignin (Wood basis) (%)	Hydrolysis Residue (%)	Lignin (Residue basis) (%) ¹⁾	Lignin (Wood basis) (%)
180	60	33.05	29.50	9.75	42.90	20.79	8.92
190	60	19.21	38.86	5.54	27.20	30.74	8.36
195	60	13.13	41.92	5.50	16.97	33.11	5.62
200	15	20.11	20.80	4.18	28.50	31.04	8.85
-	30	18.01	15.84	2.85	18.33	47.64	8.73
-	45	12.68	20.50	2.60	14.53	49.89	7.25
-	60	7.37	33.53	2.47	11.90	47.31	5.63
210	60	5.99	40.90	2.45	6.07	92.49	5.61

¹⁾ Lignin contents were analyzed by the hydrolysis residue during sugar determination.

²⁾ Acetone/H₂O ratio : 8/2, Al₂(SO₄)₃ addition : 0.01 M

무재는 반응시간 60분의 경우, 아세톤/물 비율 8 : 2나 9 : 1의 가수분해율이 거의 동일하기 때문에, 8 : 2 비율에서 반응시간으로 60분 또는 9 : 1의 비율에서 45분이 적절하다고 사료된다. 한편 소나무의 경우, 아세톤/물 비율 8 : 2에서는 60분을 반응시켜도 가수분해율이 90%를 상회하지 못한다. 그러나 아세톤/물 비율 9 : 1 조건에서는 45분 동안 반응시키면 가수분해율이 92.4%를 나타내었다.

3.2. 미가수분해 잔사에 함유된 리그닌

가수분해 시간과 온도에 따른 미가수분해 잔사에 함유된 리그닌 양은 Table 2와 같다. 미가수분해 잔사에서 잔존 리그닌량은 당 정량 과정 중에 산에 미가수분해되고 남은 잔사로서 실제 Klason 리그닌 양과는 약간의 차이가 있다. 한편 미가수분해 잔사에서 리그닌량을 감하면 잔존 탄수화물량이 된다.

가수분해 온도별로 획득한 고형의 미가수분해 잔사에 존재하는 리그닌 함량을 살펴보면, 가수분해 온도가 증가할수록 가수분해율이 증가하였다. 또한 가수분해 온도가 상승할수록 고형의 미가수분해 잔사 내 리그닌 비율도 증가하였다. 이러한 결과는 목재성분의 상대적인 분해속도의 차이에 기인하는 것으로 가수분해 온도가 상승할수록 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해속도가 리그닌보다 훨씬 우수하기 때

문에 나타나는 것으로 사료된다.

신갈나무재의 경우 가수분해 온도를 10°C씩 증가 시킴에 따라 미가수분해 잔사 내 잔존 리그닌 양은 급격히 감소하였다. 그러나 소나무재에서는 그 차이가 미미하였다. 이러한 결과로 미루어 보면, 신갈나무재는 200°C 이하의 온도에서 60분이면 만족할만한 가수분해 결과를 얻을 수 있으나 소나무재는 210°C에서 가수분해 시간을 45분 이상으로 연장하거나 아세톤 함량을 높이는 것이 바람직하다고 본다.

가수분해 반응 시간의 변화에 따른 미가수분해 잔사에 함유된 리그닌 함량은 반응 시간이 증가할수록 가수분해율이 증가하므로, 미가수분해 잔사량은 감소하고 여기에 함유된 잔사 리그닌 양은 상대적으로 증가하였다. 이는 전술한 가수분해 온도 증가에 따른 결과와 마찬가지로 조성분들 간에 분해속도의 차이 라고 본다. 보고에 따르면 유기용매에 의한 가수분해에서는 기존의 산 또는 알칼리 가수분해의 경우보다 리그닌의 축합반응이 적게 일어난다(Sakanen, 1990; McDonough, 1993).

신갈나무와 소나무 수종을 비교할 경우, 신갈나무재는 200°C, 15분에서 잔사 내 리그닌 함량이 급격히 감소하고, 15분 이후에서는 리그닌 함량의 변화가 거의 없었다. 한편, 소나무재의 경우, 200°C, 15분 이후에서는 가수분해 시간을 연장하여도 잔존 리그닌 함량의 감소가 미미하였다. 동일한 가수분해 시간에

Table 3. Lignin contents separated from hydrolysates (% on OD wood basis)

Cooking condition (°C, min.)	<i>Qercus mongolica</i>			<i>Pinus densiflora</i>		
	Ice cooling GF/F- filtering	Centri-fuge	Total	Ice cooling GF/F- filtering	Centri-fuge	Total
190, 60	17.87	0.28	18.15	10.23	3.45	13.68
200, 30	14.71	1.07	15.78	8.86	3.45	12.31
45	13.70	4.11	17.81	11.51	3.16	14.67
60	18.33	2.31	20.64	12.65	4.43	17.08
Sawdust	-	-	24.63	-	-	27.54

서 소나무재가 미가수분해 잔사에 더 높은 리그닌 함량을 나타내고 있는데 이는 동일한 가수분해 조건에서 신갈나무재보다 소나무재의 가수분해율이 낮고 원료 자체의 리그닌 함량은 높기 때문이다.

수분해 잔사로 얻는 리그닌 양)과 이론적으로 동일해야 되지만 실제적으로는 약간의 오차가 있다. 동일한 증해 조건에서 회수된 리그닌 양은 이론치보다 조금씩 적다.

3.3. 가수분해 액으로부터 당과 리그닌 분리

3.3.2. 당 분리

3.3.1. 리그닌 분리

가수분해물 중에 함유된 粗당 용액을 정제하여 분석한 결과는 Table 4와 같다.

가수분해물을 얼음냉각과 GF/F 여과 그리고 원심분리기(14,000 rpm, 10 minutes)로 처리하여 리그닌을 분리하였다. 가수분해 온도와 시간에 따른 리그닌 함량의 변화는 Table 3과 같다.

Table 4에서와 같이 신갈나무재와 소나무재 모두 가수분해 온도와 시간을 연장함에 따라 회수된 당 함량이 급격히 감소하였다. 동일한 반응 조건에서 소나무재의 경우가 신갈나무재보다 당 회수율이 높았다. 구성당으로는 신갈나무재와 소나무재 모두 글루코오스가 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로 신갈나무재의 자이로오스, 소나무재의 만노오스가 차지하였다.

가수분해 용액에 함유된 리그닌 양은 두 수종 모두 가수분해 온도 및 시간이 증가할수록 높게 나타났다. 이는 가수분해 온도 및 시간이 증가함에 따라 가수분해율도 증가하고 리그닌의 용출도 증가하였기 때문으로 사료된다. 신갈나무재를 가수분해한 용액에서 소나무재 분해 용액보다 더 많은 리그닌을 회수할 수 있었다. 이것은 동일한 가수분해 조건에서 활엽수 리그닌이 침엽수 리그닌보다 더 쉽게 용출하는데 있다고 본다. 특히 190°C, 60분에서 가수분해한 결과와 200°C, 45분 동안 가수분해한 결과는 두 수종 모두 각각 비슷한데 이것은 가수분해율이 가수분해 온도와 시간에 좌우됨을 의미한다. 본 실험에서는 가수분해 온도 10°C 상승은 반응 시간 15분을 연장한 결과와 비슷하였다.

가수분해 온도와 시간이 증가할수록 가수분해물 중에 함유된 당 함량은 이론치보다 적게 나타났는데 이는 가수분해 과정에서 생성된 단당류의 상당량이 다른 물질로 전환된 것으로 사료된다. 그리고 신갈나무재의 경우 활엽수에 함유되어 있지 않은 가락토오스와 아라비노오스가 나타나는데, 이것은 높은 온도와 용매에 의한 가수분해 과정 중에 에피머 현상인 -OH기의 변화에 따라 발생한 것으로 사료된다. 이런 점에서 가수분해된 단당류가 더 이상 분해되지 않도록 빨리 외부로 유출시키는 방법이 필요하다고 보며 또한 단당류가 어떤 종류의 물질로 전환되어 존재하는가에 대한 연구도 필요하다.

한편 동일 조건으로 가수분해한 용액에서 회수된 리그닌량(Table 3)과 미가수분해 잔사에 함유된 리그닌량(Table 2)을 합한 양은 원료 부분에 함유된 리그닌량(Klason 리그닌 또는 당 분석 과정에서 미가

수분해 잔사로 얻는 리그닌 양)과 이론적으로 동일해야 되지만 실제적으로는 약간의 오차가 있다. 동일한 증해 조건에서 회수된 리그닌 양은 이론치보다 조금씩 적다.

Table 4. Chemical composition of the sugars separated from hydrolysates (% on OD wood basis)

		Hydrolysis condition		
		190°C, 60 min.	200°C, 30 min.	200°C, 60 min.
<i>Quercus mongolica</i>	Total sugars	47.60	37.51	28.01
	glucose	70.70	75.67	70.54
	mannose	9.18	4.32	5.85
	xylose	20.12	20.01	17.84
	galactose	-	-	2.36
	arabinose	-	-	3.41
<i>Pinus densiflora</i>	Total sugars	51.37	48.22	27.44
	glucose	87.35	85.98	86.48
	mannose	5.40	6.00	2.20
	xylose	2.73	2.74	2.52
	galactose	-	-	5.48
	arabinose	4.51	4.28	3.22

Table 5. Furfural concentration in hydrolysates (% on OD wood basis)

Hydrolysis condition (°C, min.)	<i>Quercus mongolica</i>	<i>Pinus densiflora</i>
190°C, 60 min.	0.38	0.53
200°C, 30 min	0.44	0.41
45 min.	0.32	0.40
60 min.	0.49	0.20

분해에서는 어떤 현상이 일어나는지 알아보기 위해서 가수분해물에 함유된 푸루프탈 함량을 정량하였다. 그 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서 보는 바와 같이 푸루프탈은 가수분해 온도와 시간 및 수종에 관계없이 최고 0.53%로 비교적 낮게 측정되었다. 산 가수분해에서, 특히 고온 가수분해에서 생성된 당의 상당량이 푸루프탈로 전환된다(Lora 등, 1991). 특히 활엽수의 경우 자이로오스 함량이 높으므로 푸루프탈 함량도 높다(Galbe와 Zacchi, 2002). 그러나 아세톤에 의한 가수분해에서는 푸루프탈 생성이 현저히 낮은 장점이 있다. 이러한 당 분해 억제 효과는 셀룰로오스에서 β,1-4결합을 하고 있는 이웃한 2개의 glucose units의 인접한

-OH들이 아세톤에 의해 연결되는 헤미케탈(hemiketal)을 형성하고, 이것이 β,1-4결합을 약화시켜 glucose isopropylidenes로 급속하게 탈중합 반응을 유도하기 때문이다. 여기서 생긴 glucose isopropylidenes는 산성 조건에서는 쉽게 글루코오스로 전환된다. 그러나 이 산성 조건은 당이 푸루프탈로 탈중합을 일으킬 정도로 산성이 강하지 않으므로 당 분해를 막아준다(Paszner와 Cho, 1988). 문헌에 따르면 유기용매 가수분해에서는 산 가수분해의 경우보다 푸루프탈 생성량이 낮으며(Parajó와 Vázquez, 1993), 유기용매 중에서도 에탄올보다 아세톤에 의한 가수분해에서 단당류의 분해가 적게 일어난다(Sinner 등, 1983).

3.3.3. Aluminum 이온의 분포

신갈나무재의 경우, Al₂(SO₄)₃ 0.01 M, 아세톤/물 비율 8 : 2, 가수분해 시간 60분, 반응온도 200°C, 소나무재의 경우, Al₂(SO₄)₃ 첨가량 6.3 wt.%, 아세톤/물 비율 9 : 1, 반응시간 45분, 반응온도 210°C로 가수분해시킨 후, 촉매로 첨가한 Al₂(SO₄)₃의 Al³⁺이 반응생성물에 얼마나 잔존하는가를 파악하기 위하여 미가수분해 잔사물, 粗당 용액 및 리그닌에 함유된 Al³⁺을 정량하였다.

촉매로 사용하는 Al₂(SO₄)₃는 시료 전건 무게 10 g 기준으로 0.6308 g을 사용하였기에 Al₂(SO₄)₃ 중 Al³⁺이온이 차지하는 무게는 이론적으로 0.1185 g였다. Fig. 7은 신갈나무재와 소나무 재의 미가수분해 잔사, 粗당 용액, 가수분해물로부터의 리그닌에 포함되어 있는 Al³⁺ 양을 나타내고 있다.

신갈나무재와 소나무재의 미가수분해 잔사물에 각각 62.3%, 80.6%, 粗당 액에 각각 8.5%, 3.6%, 리그닌에 각각 29.28%, 15.8%의 Al³⁺가 포함되어 있는 것으로 나타났다. 대부분의 Al 이온이 미가수분해 잔사물에 포함되어 있는데, 이것은 미가수분해 잔사물 내의 섬유가 δ⁻ 전위를 나타내고 있으므로 Al 이온이 나타내는 δ⁺ 전위와 반응하여 결합이 이루어져 집적된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

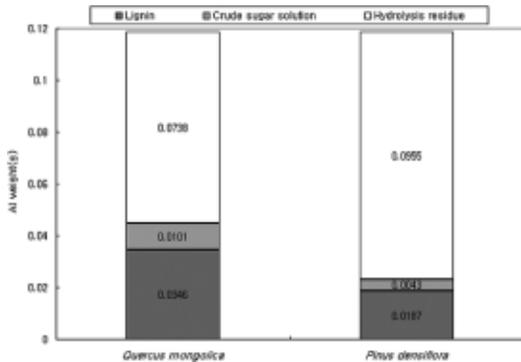


Fig. 7. Quantitative analysis for Al of hydrolysis residue, crude sugar solution and lignin.

1) 아세톤에 의한 가수분해에서 촉매로서 산을 대체하여 산성기를 포함하는 다양한 산업 중에 $AlCl_3$ 와 $Al_2(SO_4)_3$ 가 우수한 효과를 지녔다.

2) 가수분해 촉매로서 $Al_2(SO_4)_3$ 의 최적 첨가량은 6.3wt.%이었다.

3) $Al_2(SO_4)_3$ 첨가량 6.3 wt%, 가수분해 온도 200°C, 아세톤/물 비율 9 : 1에서는 반응시간 45분에 신갈나무재와 소나무재의 가수분해율은 각각 92.7%와 92.4%였다. 아세톤/물 비율 8 : 2에서는 반응시간 60분에 신갈나무재의 가수분해율은 92.7%였으나, 소나무재는 반응온도를 210°C로 상승시켜야 신갈나무재에 버금가는 가수분해율을 얻을 수 있었다.

4) 아세톤/물 비율 8 : 2에서 60분 반응시킨 가수분해물에서 회수한 리그닌량은 신갈나무재에서 20.6% (목재기준 83.8%) 그리고 소나무재에서 17.1% (목재기준 62.0%)였다. 한편 이 가수분해 액에서 회수한 당 함량은 신갈나무재에서는 28.0%, 그리고 소나무재로부터는 27.4%였다. 가수분해 조건이 격렬할수록 리그닌 회수량은 많아지고 당 회수량은 적어진다.

5) 당 회수에 주안점을 둔다면, 증해 온도 190°C에서 60분간 증해할 경우가 당 회수량이 신갈나무재에서 47.6%, 그리고 소나무재는 51.4%로 더 유리하다. 가수분해물 중에 푸루프랄량은 낮지만, 당이 계속적인 분해를 일으키므로 더 이상의 분해를 막기 위한 방법이 요구된다. 더불어 단당류가 어떤 종류의 물질로 전환되어 존재하는가에 대한 연구가 필요하다.

6) 아세톤 증해에서 촉매로 사용한 $Al_2(SO_4)_3$ 의

aluminum 이온은 가수분해 후에, 신갈나무재와 소나무재 각각 미분해잔사에 62.3%, 80.6%,粗당 용액에서 29.2%, 15.8%, 리그닌에서 8.5%, 3.6% 함유되어 있었다.

참 고 문 헌

1. Albersheim, P., D. N. Nevins, P. D. English, and A. Karr. 1967. A new method for the analysis of sugars in plant cell-wall polysaccharides by gas-liquid chromatography. Carbohydr. Res. 5: 340.
2. American wood-preserved's association. 1997. Book of standards. wood stock, MD. A21-93.
3. Araque, E., C. Parra, J. Free, D. Contreras, J. Rodriguez, and R. Mendonca. 2008. Evaluation of organosolv pretreatment for the conversion of pinus radiata D. Don to ethanol. Enzyme Microb Technol. 43: 214~219.
4. Aziz, S. and K. Sarkanen. 1989. Organosolv pulping-a review. Tappi Jour. 72(3): 169~175.
5. Chang, R. P. 1990. Method for continuous countercurrent organosolv saccharification of comminuted lignocellulosic materials, USP. 4,941,944.
6. Chen, C. C. and G. D. McGinns. 1981. The use of 1-methylimidazole as a solvent and catalyst for the preparation of aldonitrile acetates of aldoses. Carbohydr. Res. 90: 127~130.
7. Cho, H. J. and L. Paszner. 1987. Processing of lignins to converging chemical by-products, Part I, macrostructure and shape of ACOS organosolv hydrolysis lignin. In: Granger C (ed) 6th Canadien Bioenergy Research and Desing Seminar, pp. 364~367.
8. Enkvist, T., J. Turunen, and T. Ashorn. 1962. The demethylation and degradation of lignin or spent liquors by heating alkaline reagents. Tappi Jour. 45: 128~135.
9. Claassen, P. A. M., J. B. van Lier, A. M. L. Contreras, E. W. J. van Niel, L. Sijsma, A. J. M. Stams, S. S. de Vries, and R. A. Weusthuis. 1999. Utilization of biomass for the supply of energy carriers. Appl Microbiol Biotechnol. 52: 741~755.
10. Galbe, M. and G. Zacchi. 2002. A review of the production of ethanol from softwood. Appl

- Microbiol Biotechnol. 59: 618~628.
11. Hasegawa, I, K. Tabata, O. Okuma, and K. Mae. 2004. New pretreatment methods combining a hot water treatment and water/acetone extraction for thermo-chemical conversion of biomass. *Energy & Fuel*. 18: 755~760.
 12. Kamm B. and M. Kamm. 2004. Principles of biorefineries. *Microbiol Biotechnol*. 64: 137~145.
 13. Kamm B. and M. Kamm. 2006. Biorefinery-System. *Chem. Biochem. Eng. Q*. 18: 1~6.
 14. Kamm, B., P. R. Gruber, and M. Kamm. 2006. Biorefineries-Industrial Processes and Products. Wiley-VCH Verlag, p. 113.
 15. Lohrasebi, A. H. and L. Paszner. 2001. Predictive modeling of high pressure NAEM-catalyzed (HP-ALpulp) organosolv pulping of spruce. *Tappi Jour*. 84: 2~3.
 16. Lora J. H, A. W. Creamer, L. C. F. Wu, and G. C. Goyal. 1991. Chemicals generated during alcohol pulping. In: *Proceedings of the 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, May 12~16, Melbourne. pp. 431~438.
 17. Lora J. H. and W. G. Glasser. 2002. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *J Polym Environ*. 10: 39~48.
 18. Mabee, W., D. Greegg, C. Arato, A. Berlin, R. Bura, N. Gilkes, O. Mirochnik, X. J. Pan, K. Pye, and J. Saddler. 2006. Updates on softwood-to ethanol process development. *Appl Biochem Biotechnol*. 129: 55~70.
 19. McDonough, T. J. 1993. The chemistry of organosolv delignification, *Tappi Jour*. 76: 186~193.
 20. Muurinen, E. 2000. Organosolv pulping-a review and distillation study related to peroxyacid pulping. FIN-90014 University of Oula, <http://herkules oulu.fi/isbn9514256611/isbn9514256611.pdf>.
 21. Pan, X. J., C. Arato, N. Gilkes, D. Greegg, W. Mabee, K. Pye, Z. Xiao, X. Zhang, and J. Saddler. 2005. Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of Fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnology and Bioengineering*. 90: 473~481.
 22. Parajó, J. C., J. L. Alonso, and D. Vázquez. 1993. On the behaviour of lignin and hemicelluloses during the acetosolv processing of wood, *Bioresource Technology*, 46: 233~240.
 23. Paszner, L. and P. C. Chang. 1981. Organosolv delignification and saccharification process for lignocellulose plant materials. CAP. 1100.266.
 24. Paszner, L. and P. C. Chang. 1983. Organosolv saccharification process. USP. 4.409.032.
 25. Paszner, L. and P. C. Chang. 1984. High efficiency organosolv saccharification process. 4.470.851.
 26. Paszner, L. and H. J. Cho. 1988. High efficiency conversion of lignocellulosics to sugars for liquid fuel production by the ACOS process. *Energy exploitation & exploration*. 6(1): 39~60.
 27. Paszner, L., A. A. Quinde, and M. Meshgini. 1985. ACOS - accelerated hydrolysis of wood by acid catalysed organosolv means. *International Symposium on Wood by Pulping Chemistry*, Vancouver, Canada, pp. 235~240.
 28. Sakanen, K. V. 1990. Chemistry of solvent pulping, *Tappi Jour*. 50: 215~219.
 29. Sakanen, K. V., H. M. Chang, and G. G. Allan. 1967a. Species variation in lignins I. Conifer lignins. *Tappi Jour*. 50: 583~587.
 30. Sakanen, K. V., H. M. Chang, and G. G. Allan. 1967b. Species variation in lignins II. Conifer lignins. *Tappi Jour*. 50: 587~590.
 31. Sinner, M., H. Dietrichs, J. Puls, S. Werner, and K. Heinz. 1985. Process for production of sugars and optionally cellulose and lignin for lignocellulosic raw materials. USP. 4, 520, 105.
 32. Wyman, C. E. 1994. Ethanol from lignocellulosic biomass-technology, economic, and opportunities. *Bioresour Technology*, 50: 3~16.
 33. Zhang, Y. H. P., S. Y. Ding, J. R. Mielenz, J. B. Cui, R. T. Elander, M. Laser, M. E. Himmel, J. R. McMillan, and L. R. Lynd. 2007. Fractionating recalcitrant lignocellulosic at modest reaction conditions. *Biotechnology and Bioengineering*. 97(2): 214~223.
 34. Zhao, X., K. Cheng, and D. Liu. 2009. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl Microbiol*. 82: 815~827.