

# Organosolv 方法에 依한 潤葉樹 主要 組成分의 分離 및 利用 \*<sup>1</sup>

白 起 鉉 \*<sup>2</sup> · 安 炳 俊 \*<sup>2</sup> · 南 沂 锡 \*<sup>2</sup>

## Separation and Utilization of Main Components of Hardwood by Organosolv Pulpding \*<sup>1</sup>

Ki Hyon Paik \*<sup>2</sup> · Byoung Jun An \*<sup>2</sup> · Won Suk Nahm \*<sup>2</sup>

### SUMMARY

To separate and utilize the main components of hardwood (*Quercus mongolica*) by organosolv pulping (ester pulping), chips were cooked at various conditions such as; the solvent ratio (acetic acid: ethylacetate: water, 50:25:25; 33:33:34; 25:50:25), maximum temperature (165, 170, 175°C), and cooking times (2, 2.5, 3 hr). The pulps were bleached by the sequences of CEDED, C/DEDED, PEDED. Lignin, sugars, and acetic acid were separated from black liquor and washing liquors.

1. The selective delignification at optimal pulp yield (43-45%) was obtained by cooking at acetic acid: ethylacetate: water ratio of 33:34:34 for 3 hr at 170°C. But in this case, kappa no. of the pulp was not reduced under 60 points.
2. Kappa no. of the pulp could be dropped by an acetone wash to remove reprecipitated lignin at cooked pulp.
3. The unbleached pulps had a brightness of 45-50%, whereas the bleached pulps gave at 88-93% brightness. Tensile, burst, and tear strengths of the bleached pulps were lower than those of kraft pulp, especially in tear strength. The pulps which were bleached with CEDED sequence were higher in strengths than another bleaching sequences.
4. Lignin of 90-95% (lignin base on wood) was separated from black liquor and washing liquors, while the purified sugars and recovery of acetic acid were a low. An organic phase composed of acetic acid, ethylacetate, and water was separated to a two-phase system by proper adjustment of the solvent ratios.

### 1. 緒 言

木質系 바이오매스(Biomass)로 부터 에너지 및 化學工業 原料를 生產하기 為한 여러가지 方

法들이 提示되고 있다. 最近의 研究 結果에 依하면 木材의 主要 組成分인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 各各 分離한 後에 工業原料를 生產하는 것이 經濟的이라고 알려졌다. 木材

\*1. 接受 1988年 11月 5日, Received November 5, 1988

본 연구는 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 수행되었음.

\*2. 高麗大學校 農科大學 College of Agriculture Korea University, Seoul 136-075 Korea

組成分을 分離하는 方法으로는 Steaming-extraction, Steaming-explosion, Autohydrolysis, 및 Organosolv 方法 등이 研究되고 있다.

Organosolv 方法은 1960年代 부터 본격적으로 研究되어 왔으나 펠프 生產 目的으로는 非經濟的이라 아직 實用化되지 못하였다. 그러나 木材組成分을 分離한다는 側面에선 여러가지 長點이 있으므로 많은 研究들이 進行되고 있다. 즉 알콜類, 헤놀, 크레졸, 아세톤, 개미산, 醋酸 及 DMSO 等이 研究되었으나 醋酸을 除外한 다른 溶媒로는 만족할 만한 結果를 아직 까지 얻지 못하였다.

醋酸으로 木材組成分을 分離할 경우 常壓(118°) 또는 高溫(165~220°)에서 行하는데 高溫蒸解의 폐액중에 含有된 醋酸을 回收하기 為해서는 에틸아세테이트( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ )와 같은 二次溶媒를 添加해 주어야 원활하게 이루어진다.

醋酸 또는 초산/에틸아세테이트로 木材組成分을 分離한 文獻은 Table 1. 과 같다.

醋酸 蒸解시에는 醋酸의 濃度가 최소한 75% 이상이여야 되며 87.5% 以上에서는 收率이 增加되고 Selectivity도 개선 된다(Young et. al, 1985, 1986 Simkhovich et. al, 1986). 그러나 醋酸/에틸아세테이트 蒸解시에는 두 溶媒를 물과 함께 混合하여 濃度를 25% 까지 낮추어도 무난하다(Young et. al, 1985 Baierl et. al, 1987).

大部分의 報告는 Aspen을 使用하여 良好한 結果를 얻었으나 Aziz a. McDonough(1987)은 Red oak, Pine 等을 利用하는 것은 非經濟的이며 醋酸/에틸아세테이트 蒸解는 樹種의 除限을 크게 받는다고 發表하였다.

以上과 같이 醋酸에 依한 脱リグ닌化는 리그닌의  $\beta$ -D-4 結合의 分解가 促進되는데 起因하며 (Nimz a. Casten, 1985 Terazawa et. al, 1986),

Table 1. Acetic acid/Ethyl acetate pulping procedures at high temperature.

Species	Reaction conditions	Results	Reference
Populus	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (50-87.5%): 160-185°C; 1-4hr; L/W: 4/1-8/1; no cat.	Y: 50-60% K: 10-40	Young et. al. (1986)
Softwood	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (85-96%): 150-205°C; 2-5hr; L/W: 2/1-8/1; no cat.	Y: 45-50%	De Haas a. Lang (1971)
Spruce	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (75-87.5%): 1 hr; 215-220°C;	Y: 44-46% K: 16-36	Davis et. al. (1986)
Aspen	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (87%): 185-220°C; 45-60 min; L/W: 4-18/1;	Y: 46-55% K: 10-16	Young et. al. (1985)
Spruce	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ : 10/1; 40 min; 180°C;	B1: 8.48 in 400 CSF	Sakakihara et al. (1986)
Birch	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (85-90%); 155°C	Y: 53-54%	Zilbergleit et al. (1986)
Aspen	155°C; 4 hr;	L: 2%	
Aspen	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ : 26-33/33-49; % 160-170°C; 3hr; 4/1;	Y: 48% K: 8-11	Young et. al. (1985)
Aspen	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ : 20-70/20-40; % 2-4 hr; 170°C;	Y: 50-65 K: 96-141	Aziz a. McDonogh (1987)
Red oak	D/W: 6/1-8/1;		
Eucalyptus			
Spruce, Pine			
Aspen	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ : 1/1/1; 170°C; 2hr; D/W: 4/1;	Y: 53.7% K: 10	Baierl et. al. (1987)

Y: Yield; K: Kappa no.; L: Lignin; D/W: Liquid/Wood ratio B1: Breaking length

分解過程은 Davis et. al(1987)가 指摘한 바와 같아 Acidolysis 메카니즘을 따른 Hibbert's ketones 生產物로 되거나 또는 enol acetate 形態로 分解된다.

醋酸回收는 Liquid-liquid 抽出로 可能하지만 (Young et. al 1985, 1986), 물과 醋酸混合溶液에서 醋酸을 抽出하려면 2-Butanone, Trioctyl phosphate, 또는 Amines를 添加해야 원활하게 이루어 진다(Young a. Achmachi, 1983). 醋酸/Ethylacetate混合溶液은 添加劑가 必要없으며 어느一定한 混合比率에서는 두 層으로 分離되어 醋酸回收 에너지를 節約할 수 있다. 또한 에틸아세테이트도 醋酸에 벼금가는 脱리그닌 有機溶媒로 作用하는 長點도 있다(Young et. al 1985).

本研究는 1) 醋酸/Ethylacetate 蒸解시에 最適條件를 究明하며, 2) 폐액중에 含有된 리그닌과 糖을 分離하고 초산을回收하며, 3) 最終 殘渣인 셀룰로오스를 紙類로 利用하는데 그 目的 を 두었다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1. 材料

신갈나무(*Quercus mongolica*) 침이 利用되었으며 침은 냉수 抽出物 4.0%, 온수 8.1%, 1% NaOH 20.6%, 유기용제 抽出物 4.5%를 각각 含有하고 있다. 또한 홀로셀룰로오스는 76.1%이며 리그닌 含量은 22.6%였다.

### 2.2. 實驗方法

#### 2.2.1. 蒸解

Rotary digester(10ℓ)에 침을 600g 넣고 液比 5/1로 蒸解하였다. 溶媒는 Acetic acid/Ethyl-acetate/water(50/25/25, 33/33/34, 50/25), 蒸解 時間은 2, 2.5, 3hr 蒸解 溫度는 165, 170, 175℃로 變化시켰다. 蒸解된 펄프를 Acetone(1~1.5ℓ)에 浸漬시킨 後에 물로 세척하였다.

#### 2.2.2. 리그닌과 糖 分離 및 醋酸回收

醋酸回收는 수증기 폐액과 蒸解 폐액으로 부

터 Liquid-liquid extractor를 利用하여 回收하였다. 리그닌과 糖은 폐액을 증발시켜 crude lignin과 crude sugars를 얻은 後, 과잉의 증류수를 넣어 리그닌을 침전시켜 分離하고 溶液을 다시 증발시켜 糖을 얻었다. 또한 아세톤 세척액에서도 同一한 方法으로 分離하였으며 물 세척액은 증발시킨 전부를 crude lignin으로 간주하였다.

#### 2.2.3. 漂白, 抄紙 強度 測定

漂白은 CEDED, C/DEDED, PEDED 5段으로 行하였다. C는 3.2%, E<sub>1+2</sub>는 1.5%+1.0%, D<sub>1+2</sub>는 1.0%+0.6%였으며 P는 1.5%로 行하였다. 또한 C段에서 kappa no.에 x 0.23을 乘하여 서로 다른 量의 C量으로도 漂白을 運行하였다.

抄紙는 펄프를 PFI Mill에서 SR 35로 呼解하고 實驗用抄紙機에서 坪量 62~63g/m<sup>2</sup>로 行하였다. 모든 物理的性質은 Tappi Standard에 準하였다.

#### 2.2.4. 分析

木材分析은 Tappi Standard에 準하였으며 Total sugars는 Dubois(1956)方法, 磷酸量은 Folin a. Denis(1915)方法에 따라 定量하였다. 糖의 組成成分는 crude sugars를 활성탄, 양이온(Amberlite IR-120), 음이온(Amberlite IRA-93)順으로 精選한 後 aldononitrile acetate 유도체를 만들어 G.C에서 分析하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1. 셀룰로오스의 分離 및 物理的性質

#### 3.1.1. 收率과 脱리그닌化

溶媒組合比, 蒸解溫度, 및 時間을 달리하여 蒸解한 펄프를 아세톤 1ℓ와 1.5ℓ로 각각 세척한 後 收率과 脱리그닌化 程度를 比較한 結果는 Fig. 1~3과 같다.

Fig. 1에서와 같이 醋酸과 Ethylacetate의 比를 50/25나 33/33으로 蒸解하고 아세톤 1ℓ로 세척할 경우 兩者間에 收率의 差異는 없으나 kappa no.가 後者의 경우에 15포인트 낮다. 醋酸量을 25% 以下로 낮추면 收率은 增加되나 脱리그닌化가 미진하다. 어느 경우든 kappa no.가 60

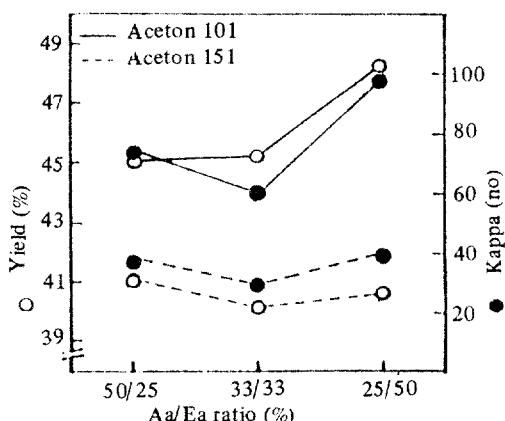


Fig. 1. Yield and kappa no. on various solvent ratio

以下로는 下落되지 않는다. 1.5ℓ의 아세톤으로 펄프를 세척하면 kappa no.는 28~39.6에 도달되나 收率이 40~41%로 낮아진다. 蒸解 溶媒의 量을 同量으로 混合 蒸解할 경우 收率과 脱리그닌化가 最適이다.

한편 Young et. al(1985)은 Aspen으로 收率 48%에 kappa no. 8인 펄프를 生産하였으며 또한 에스텔 펄핑의 경우 크라프트 收率 45%에 比하여 60~70%까지 收率을 增加시킬 수 있다는 報告도 있다(Anonymity, 1986 a, b). 그러나 本結果와는 差異가 있다. Aspen의 경우 예비실험에서 기존 펄핑과 방법 보다 상당히 우수한 結果를 얻었으나 신갈나무의 경우는 그렇지 못하다. Aziz a. McDonough(1987)도 本結果와 마찬가지

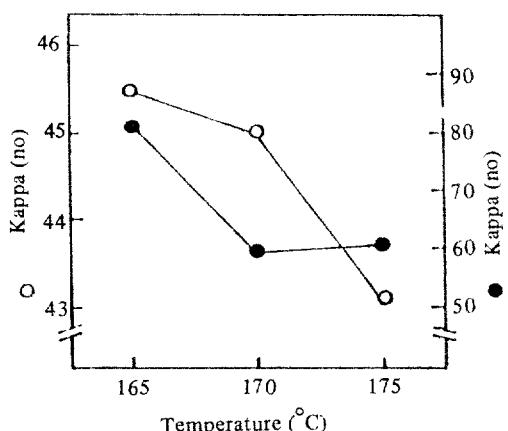


Fig. 2. Yield and kappa no. of pulp according to cooking temperature.

로 Red oak, 유카리, pine, spruce의 경우 Aspen과 같이 良好한 結果를 얻지 못하였다. 그러므로 에스텔펄핑은 현재 까지의 研究로는 樹種에 따라 크게 左右된다고 본다.

Fig. 2는 蒸解溫度에 따른 收率과 脱리그닌化를 나타내고 있다. 溫度를 165°C에서 5°C씩 上乘시킴에 따라 收率은 0.5%, 1.9% 씩 각각減少한다. 그러나 kappa no.는 170°C에서 165°C보다 20포인트 下落하였으나 175°C에서는 오히려 增加하는 경향을 나타내고 있다. 리그닌이 一種의 condensatstion을 일어나는 것으로 사려된다. 本結果는 170°C가 最適으로 나타났다.

一般적으로 醋酸펄핑의 경우는 condensation을 防止하기 為하여 자주 200°C以上에서도 蒸解되나(Davis et. al, 1987), 에틸아세테이트가 添加되면 200°C以下로 蒸解溫度를 낮출 수 있다(Anonymity, 1986a). 特히 濁葉樹의 경우는 165~170°C에서 蒸解되고 있다(Young et. al. 1985; Aziz a. McDonough, 1987).

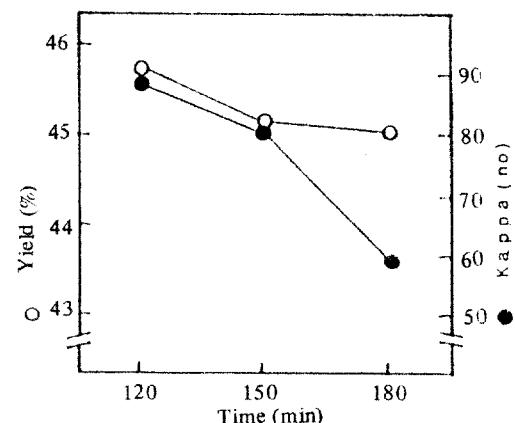


Fig. 3. Yield and kappa no. of pulps according to cooking time.

蒸解時間에 따른 收率과 脱리그닌化는 Fig. 3과 같다. 蒸解時間은 연장함에 따라 收率은減少하며 脱리그닌化는 促進된다. 收率은 180分蒸解時間까지도 150分에 比하여 단지 0.7% 밖에減少되지 않는다. 그러나 리젝트量은 150分에 서도 2.4%를 나타내고 있다. Kappa no.는 蒸解時間을 150分에서 180分으로 연장함에 따라 20포인트가 下落한다.

기존 펠프方法에서는 蒸解時間은 연장함에 따라 收率은 급격히 下落하고 殘渣리그닌의 溶出은 완만해지나 本 에스텔 펠프의 경우는 selectivity가 蒸解 末期에도 상당히 維持되고 있다. 本 實驗의 結果로 볼 때 溫度를 上乘시키면 收率의 下落이 크므로 溫度를 170°C로 固定시키고 蒸解時間은 180分以上으로 연장시키는 것이 有利하다고 본다.

### 3.1.2. 아세톤 세척의 영향

醋酸으로 蒸解한 펠프를 아세톤으로 세척하면 kappa no.가 현저히 下落한다(Young et. al 1986 Davis, 1986). 또한 초산에 에틸아세테이트를

添加한 에스텔 펠프에서는 아세톤이나 알콜로 세척한 펠프와 물로 세척한 펠프間에는 kappa no.에 큰 變化가 없다는 報告도 있다(Aziz a. McDonough, 1987). 그러나 本 實驗 도중에 기존 報告와는 달리 물로만 펠프를 세척할 경우 펠프 表面에 갈색 진흙과 같은 것이 多量 吸着되어 있어 kappa no.가 상당히 높게 나타남을 發見하였다. 또한 상당량의 거품도 세척을 방해하였다. 그러므로 아세톤 量과 펠프를 아세톤에 浸漬시키는時間を 달리하여 收率과 kappa no.의 變化를 調査한 結果는 Fig.4와 같다.

Fig.4에서와 같이 아세톤 침지後 세척으로 kappa no.는 40~50포인트 下落한다. 또한 그와 同時에 精選收率은 3~4% 상실된다. 펠프 20g을 50mℓ의 아세톤으로 세척하면 2hr 浸漬處理 바 收

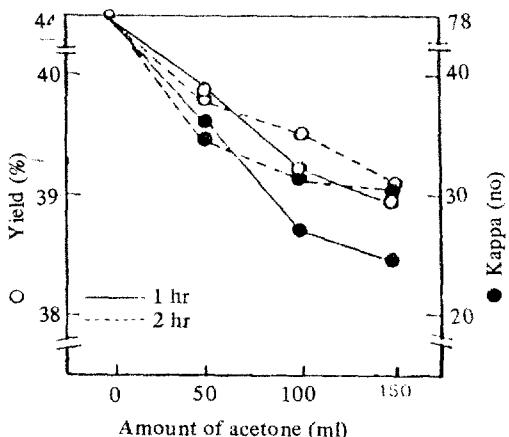


Fig. 4. Effects of acetone wash on yield and kappa no. of pulp according to amounts of acetone and soaking time.

率과 kappa no.에서 1hr. 浸漬보다 有利하였으나 100mℓ 以上의 아세톤으로 펠프를 세척할 경우에는 오히려 1hr. 동안 浸漬後 세척하는 것이 높은 收率과 낮은 kappa no.를 나타내고 있다. 이러한 現象은 過量의 아세톤에 依하여 펠프 表面에 유리된 리그닌이 浸漬 時間의 연장으로 펠프 表面에 再吸着하는 것이 아닌가 추측된다.

### 3.1.3. 펠프의 物理的 性質

초산과 에틸아세테이트를 33/33比로 蒸解하여 最初 kappa no.를 달리한 펠프를 均一한漂白條件에서漂白하였고 또한 kappa no.에 따라 C段의濃度를 달리한漂白도 行하였다. 未漂白 펠프의 白色度는 40~50%로서 크라프트 선갈나무 未漂白 펠프 보다 15% 以上 높다(Kang a paik, 1985). 그러나 比破裂度, 裂斷長 및 比引裂度가 크라프트보다 낮다. 일반적으로 알콜/물 蒸解 펠프와 비슷한 強度를 나타내고 있다(Lora a. Aziz, 1985). Young et. al(1985)는 에스텔 펠프는 強度가 높으며 Aspen의 경우는 低리그닌 合量에 強度도 아황산펠프 보다 높다고 發表하였으나 (Anonymity, 1986a). Aziz a. McDonough(1987)은 Aspen은 섬유 特性에 起因한 特殊한例外이고 다른 濱葉樹의 펠프 強度는 크라프트 보다 낮으며 比引裂度가 特히 낮다고 報告하였다.

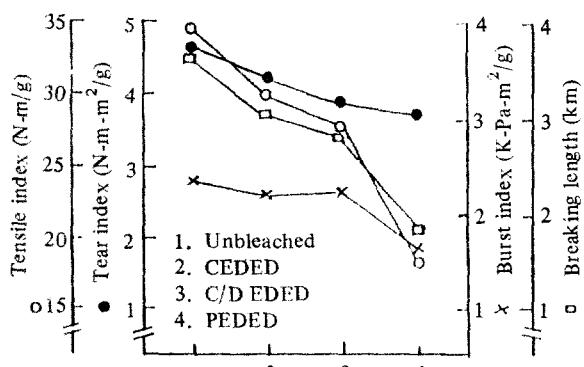


Fig. 5. Physical properties of unbleached and bleached pulps (kappa no.: 40)

Fig.5와 6은 kappa no. 40(收率: 42.1%)와 27.9%(收率: 42.1%)의漂白 펠프의 強度를 나타내고 있다. 漂白 收率은 86~89%로 낮은 편이며 白色度는 89~92%로 우수한 結果를 나타내고

있으나 kappa no. 40를 PEDED로漂白한 펠프는 79.4%로 特異하게 낮았다. kappa no. 40의漂白 펠프의 比引裂度는 CEDED, C/DEDED, PEDED 순으로 완만하게減少하며 裂斷長은漂白으로 현저히 낮아 진다. 比破裂度는 未漂白, CEDED 및 C/DEDED 間에 큰 差異가 없다. 한편 kappa no. 27.9%인 펠프는 前者와는 달리 PEDED漂白이 C/DEDED漂白 보다 모든 強度가 높다. 結局 公害問題를 除外한다면 收率, 白色度 및 펠프 強度를 고려할 때 kappa no. 40에서 CEDED 단계로漂白하는 것이有利하며 이 경우 펠프 強度도 크라프트펠프에 상당히 접근한다(Kang a paik, 1985).

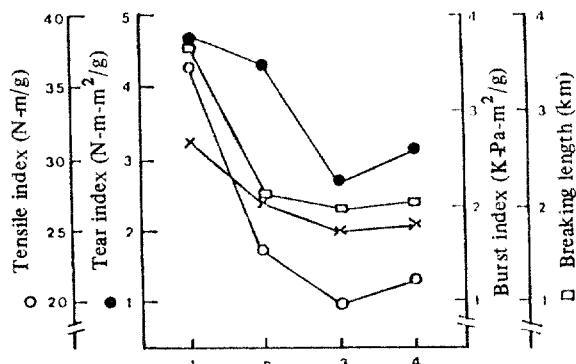


Fig. 6. Physical properties of bleached pulps (kappa no.: 27.9)

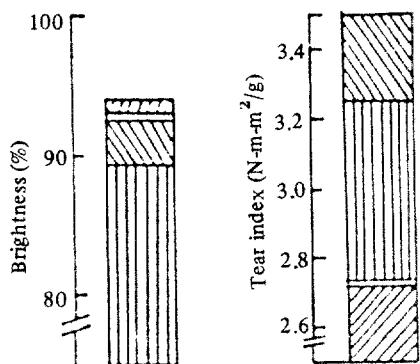


Fig. 7. Physical properties of bleached pulps according to an amounts of chlorine at C-stage (kappa no. 32.3-C 5.1%—■, kappa no. 40.0-C 6.3%—▨, kappa no. 27.9-04.4%—■■■, kappa no. 28.0-04.5%—□)

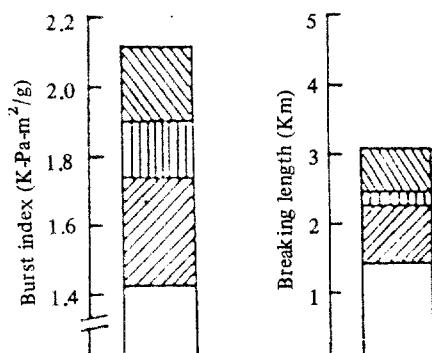
Fig. 7은 C단계의 塩素量을 kappa no.에 따라 調定하여漂白한 펠프의 強度를 나타내고 있다.

白色度는 最低 89.2%로 만족할만한 水準이며 裂斷長, 比引裂度 및 比破裂度 모두 kappa no.가 높은 펠프일 수록 높은 경향을 나타내고 있다. 즉 목표 kappa no.를 35~40으로 설정하여 얻을 펠프를 C단계에서 塩素量을 조금 높여漂白하는 것이有利하다. 그러나 公害問題는 항상 內在하였다.

### 3.2. 폐액에서 리그닌과 糖分離 및 醋酸의 回收

에스텔펠핑의 長點은 木材主要組成成分을 簡便 分離할 수 있으며 副產物로 메탄올, 메칠아세테이트, 홀후랄, 리그닌 및 糖을 얻을 수 있다는 点이다(Anonymity, 1986 a, b). 그러므로 本研究에서도 蒸解 폐액과 아세톤 세척액으로부터 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 초산을 回收하였으며 그結果는 Table 2와 같다.

리그닌 分離；에스텔펠핑 폐액 중의 리그닌은 폐액을 一部蒸發시킨 後에 過量의 물을 添加하면 簡便沈澱된다. Table 1과 같이 蒸解條件에 따라 침 100g을 基準으로 19.7~22.5g의 粗리그닌이 分離되었다. 灰分을 除外하고 klason리그닌量으로 計算하면 17.6~21.1g의 리그닌이 分離된 것이다. 이量은 蒸解시에 溶解된 리그닌의 거의 全量이 分離된 것이다. 分離된 리그닌量은 醋酸



과 에틸아세테이트가 同量으로 蒸解되었을 경우 가장 높다. 이렇게 分離된 리그닌은 크라프트의

Table 2. Recovery of acetic acid, crude lignin and sugars obtained from black liquors and washing liquors by acetone and water.

Cooks no.		01	03	09
Lignin	Crude lignin	S 1.	64.8	90.9 85.3
		S 2.	42.0	33.6 13.5
		S 3.	8.1	13.5 9.5
	Total	(g)	114.8	135.3 118.3
	Klason lignin	(%)	91.7	93.5 94.7
	Ash in CL	(%)	0.34	0.50 0.54
	Lignin (on wood %)		17.6	21.1 18.7
Sugars	Crude sugars	S 1.	21.4	23.6 23.2
		S 2.	4.4	5.2 3.4
	Total	(g)	25.8	28.8 26.6
	Total sugars	(%)	71.7	65.1 72.4
	Phenol in CS	(%)	9.6	8.4 10.3
	Sugars (on wood %)		3.0	3.1 3.2
Acetic acid	Ratio of recovery	(%)	78.4	72.8 65.7

Cooks no.: 01- Acetic acid/ethylacetate: 50/25, 170°C, 3 hr; 03- 33/33, 170°C, 3 hr; 09-33/33, 165°C, 3 hr.

CL: crude lignin, Cs: crude sugars, Chip: 600 g, Acetone wash: 1,500 ml, Water washing: 3,000 ml, S 1.: black liquors, S 2.: acetone washing, S 3.: water washing.

알칼리리그닌 보다 化學的으로 덜 變化되어 있으므로 表面活性劑, 아스팔트代用, 고무精製, 接着劑, 死虫劑의 毒性調節 등에 使用될 수 있다 (Anonymity, 1986 a).

해미셀룰로오스 分離 ; 糖 回收量은 극히 낮았다. 칩 100g에 4~5g의 粗糖이 分離되었으며 Total sugars를 定量한 結果 65~72% 水準이므로 純粹한 糖은 3.0~3.2% (木材 100g基準)에 지나지 않는다. 粗糖에 合有된 훼늘 成分은 8.4~10.3%이므로 糖을 利用하려면 必須의으로 精選이 要求된다.

해미셀룰로오스의 回收量이 이렇게 낮은 理由는 蒸解 反應시에 상당량의 糖이 單糖類에서 二次 分解되어 훌후랄로 되며 또한 기타 다른 훼발

性 物質로도 變化되는데 있다. 더불어 實驗中에 糖 溶液 蒸發시 一部의 糖이 물과 함께 넘어 갔거나 最終 세척액(3次)에 含有된 糖을 回收하지 않은데도 그 原因이 있다고 본다.

한편 Crude sugars를 活性炭으로 一次 精製하는 過程중에 많은 糖이 活性炭에 吸着되어 이온 交換樹脂에도 약간量이 吸着되어 精製된 糖量은 더욱 낮아진다.

精製된 糖을 構成하고 있는 單糖類는 潤葉樹 해미 셀룰로오스의 主成分인 xylan이 分解된 xylose가 88.5~92.3%로 大部分을 차지하고 있으며 一部 glucose도 含有되어 있다. 그러나 arabinose, rhamnose는 거의 分解되어 없어졌으며 약간의 mannose가 검출된다. 糖의 상당량이 二次 分解되어 훌후랄로 變化된 것이 확실하다.

醋酸回收 ; 폐액으로 부터 回收된 醋酸量은 66~78%로 낮다. 이렇게 초산回收率이 낮은 것은 아마도 實驗室 규모에서 펄프에 吸着된 초산을 完全히 回收할 수 없었던 것이 큰 原因이고 폐액중에서 상당량이 메탄올, 메칠아세테이트로 훼발한 것도 그 理由이다. 그러나 工場 규모에서 closed system을 채택하고, 출출 column, 溶媒 精製過程 및 훼발性 物質回收 裝置等을 거쳐 回收한다면 90% 以上의 초산이 回收되리라 사려된다.

폐액중에 초산의 濃度가 22% 以下이면 두 層으로 分離되므로 쉽게 초산을 回收할 수 있다고 報告되었으며 (Anonymity, 1986 b), 本 實驗室에서도 초산/에틸아세테이트/물 比가 5/15/80 또는 20/30/50에서 두 層으로 分離됨을 확인하였다. 즉 이들 溶媒가 一定한範圍內에서 混合되어 있으면 두 層으로 分離된다. 이 경우 decantation方法으로 쉽게 分離되므로 초산回收시에 상당량의 에너지를 節約할 수 있다.

#### 4. 結論

산갈나무(*Quercus mongolica*)의 主要 組分을 分離・利用하기 為하여 산갈나무 칩을 초산/에틸아세테이트/물(50/25/25, 33/33/34, 25

/50/25 vol %)의 蒸解溶液에서 最高溫度(165. 170, 175°C)와 蒸解時間(2, 2.5, 3hr)을 變化시켜 蒸解하였다. 또한 아세톤 浸漬·세척의 効果도 檢討하였다.

셀룰로오스(펄프)를 紙類로 利用하기 為하여 CEDED, C/DEDED 및 PEDED 五段漂白을 한 後에 펄프의 物理的 性質을 比較하였다.

폐액中에 含有된 리그닌과 헤미셀룰로오스(糖)을 分離하였으며 또한 초산을 回收하였다.

本研究에서 얻어진 結果는 아래와 같다.

1) 선갈나무의 蒸解 最適條件은 溶媒組合比가 33/33/34(Acetic acid/Ethylactate/H<sub>2</sub>O)로 同量, 溫度는 170°C, 時間은 180分이다. 그러나 이 경우도 收率 43~45%線에서 kappa no.를 60以下로 낮출 수 없다. kappa no.를 下落시키려면 蒸解溫度의 上乘 보다는 蒸解時間의 연장이 더有利하다.

2) 펄프의 kappa no.를 낮추기 為해서는 Acetone 浸漬·세척이 要求된다. 즉 펄프와 아세톤의 比가 1/6인 아세톤 溶液에 펄프를 1hr 浸漬시킨 後 세척하는 것이 收率과 kappa no.面에서 가장有利하다. 그러나 收率의 손실은 동반된다.

3)漂白 펄프(SR'35)의 強度는 크라프트 펄프의 強度 보다 낮으며 特히 引裂強度가 낮다. 펄프의 白色度는 89~92%로 우수하다. CEDED에 依한 漂白 펄프가 가장 強度가 높다. 收率과 強度面에서 監素量을 높여 볼 때 低 kappa no. 보다는 kappa no.40에서 높여 始作하는 것이 有利하다.

4) 폐액中에 溶解된 리그닌의 95% 以上이 分離되었으나 糖(3~4% 木材基準)과 초산의 回收率(66~78%)은 低調하다. 초산回收시에 폐액中 초산과 에틸아세테이트가 어떤 一定한 比率을 形成하고 있으면 두 層으로 分離되며 초산回收에너지가 節約됨을 확인하였다.

## 參 考 文 獻

1. Anonymity, 1986 a, Ester pulping cuts cost, doubles yield, Chemical week, 12, Research.

2. Anonymity, 1986 b, Ester pulping process avoids use of sulfur compounds, C a. EN. 1., 26-27, Technology.
3. Aziz, S., a. T.J. McDonough, 1987, Ester pulping - A brief evaluation Tappi. 70(3), 137-138.
4. Baierl, K.W., Young, R.A. a. Yong, T.R., 1985, Improved sulfur-free delignification of lignocellulosic materials, Eur. Pat. Appl. EP 211, 558, Jul. 26, 1985.
5. Davis, J.L., R.A. Young., S.S. Deodhar, 1986, Organic acid pulping III - Acetic acid pulping of spruce, Mokuzai Gakkashi. 32 (11) 905-914.
6. Davis, J.L., F. Nakatsubo., K. Murakami a. T. Umezawa, 1987, Organic acid pulping of wood IV, Reactions of arylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ethers Mokuzai Gakkashi. 33(6) 478-486.
7. De Hass, G.G., C.J. Lang, 1971, Non-catalytic process for the production of cellulose from lignocellulosic materials using acetic acid U.S. Pat. 3, 553, 076. Jan. 5,
8. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., a. Smith. F., 1956, Colorimetric method for determination of sugars related substances, Anal. Chem., 28(3), 350-356.
9. Folin, O. a. Denis, W., 1915, A colorimetric method for the determination of phenols (and phenol derivatives), Jour. of Biol. Chem. 22(22), 305-309.
10. Kang, C.H. a. K.H. Paik, 1985, Hydrogen peroxide bleaching of kraft pulp for the reduction of pollution loads, Tappi, 17(1), 12-20.
11. Lora, J.H. a. S. Aziz, 1985, Organosolv pulping: A versatile approach to wood refining, Tappi, 68(8), 94-97.
12. Nimz, H.H. a. Casten, R., 1985, Organosolv pulping with acetic acid, Int symp on wood and pulping chem. 265-266.
13. Sakakihara, K., 1986, Manufacture of cellulose pulp, Jpn. Kokai Tokkyo JP 61, 231, 292 Oct. 15,

14. Simkhovich, B.S., Zilbergelit, M.A., Reznikov, V.M., 1986 . Studies of wood delignification with aqueous acetic acid solutions 1. Delignification of softwoods Khim. Drev. (3) 34-38. Chemical Abs. no. 105: 62532.
15. Terazawa, K., Matsukura, N. a. Hata, K., 1986 . Reactions of acetic acid with wood Proc of the annual meeting of the Japan wood research soc, 312.
16. Young, R.A. a. S. Achmadi, 1983 . Efficient utilization of woody biomass: A cellulose-Particle board synfuels model. In: Biomass utilization. Plenum Press, N.Y., 585-610.
17. Young, R.A., J.L. Davis, E.B. Wiesmann a. K.W. Baierl, 1985 . Organic acid pulping of wood – Overview of applications-Int symn on wood and pulping chem. 169-172.
18. Young, R.A., J.L. Davis, a. E.B. Wiesmann, 1986 . Organic acid pulping of wood II Acetic acid pulping of aspen, Holzforschung. 40 H2. 99-108.
19. Zilbergelit, M.A., Simkhovich, B.S., Dal, I.S., Borovskya, L.A., a. Reznikov, V. M., 1987 Studies of wood delignification by acetic acid aqueous solutions. 5. Chemical composition of acetic acid pulp, Khim. Drev. (3) 78-81. Chemical abs. no. 107-98442.